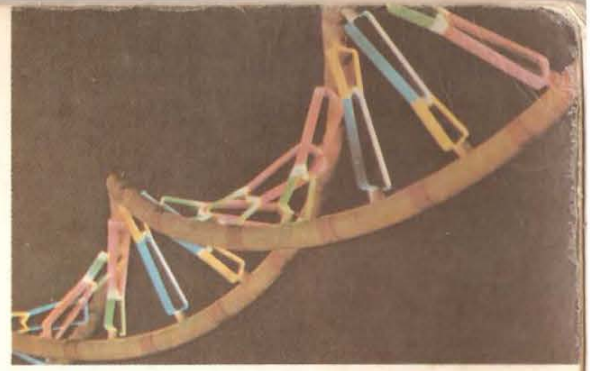
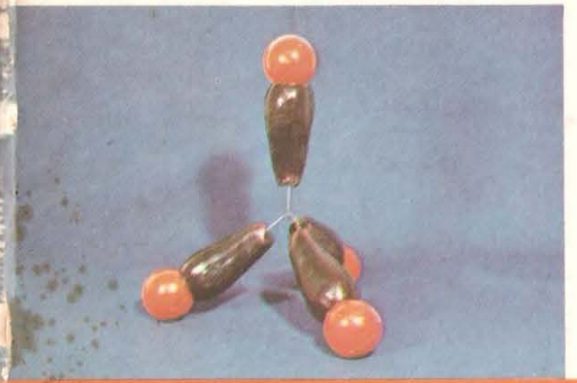
Ricardo Feltre
Setsuo Yoshinaga





Volume 4
Teoria e
Exercícios

Química Orgânica

Ricardo Feltre – Setsuo Yoshinaga

Química Orgânica

VOLUME 4

Teoria,
373 exercícios e testes,
600 testes de
exames vestibulares

EDITORA MODERNA LTDA.
SÃO PAULO – SP – BRASIL

Dos autores:

Livro 1 – Química Geral
Livro 2 – Atomística
Livro 3 – Físico - Química

FICHA CATALOGRÁFICA

[Preparada pelo Centro de Catalogação-na-fonte,
Câmara Brasileira do Livro, SP]

F374q

Feltre, Ricardo, 1928-
Química orgânica: teoria, 373 exercícios e testes, 600 testes de exames vestibulares |por| Ricardo Feltre |e| Setsuo Yoshinaga. São Paulo, Ed. Moderna, 1974. 670p. ilust.

1. Química orgânica I. Yoshinaga, Setsuo, 1937-

74-0088 CDD-547

Índice para o catálogo sistemático:

1. Química orgânica 547

Todos os direitos reservados.

EDITORA MODERNA LTDA.
Travessa Tamoyo, 10
Telefones: 70-5663 · 71-4161
CEP 04009 · São Paulo – SP – Brasil
1973
Impresso no Brasil.

Prefácio

"... a química não se resume em só decorar fórmulas e manipular reagéntes em laboratório." – Química Geral, Ricardo Feltre e Setsuo Yoshinaga – Prefácio.

Neste nosso livro, o de número 4 da Coleção de Química, entramos na parte cuja teoria é muito extensa, e por isso mesmo a mais "pesada" da Química: a QUÍMICA ORGÂNICA. Estamos nos propondo a eliminar essa interpretação errônea: a QUÍMICA ORGÂNICA não mais se resume a decorar páginas e páginas de fórmulas e reações. Hoje não decoramos, hoje *estudamos* o mecanismo das reações, aprendemos a *"enxergar"* a estrutura molecular dos compostos, e vamos desenvolvendo a Química desde os fundamentos teóricos até as aplicações nas indústrias (petroquímica, textil, plásticos etc) e também na bioquímica (DNA, RNA, estrutura das proteínas etc).

Não deixamos totalmente de lado o esquema tradicional do ensino de Química Orgânica; utilizamos dele tudo que se mostrou útil para a introdução do aluno nos mais modernos conceitos. Recomendamos aos senhores professores que seja feita uma recapitulação sobre Estrutura do Carbono e Conceitos Modernos de Ácidos e Bases (Atomística – Feltre/Setsuo). Com esses conhecimentos, podemos nos adentrar no estudo moderno do Mecanismo das Reações, incluindo Reações Eletrófilas, Nucleófilas, S_N1, S_N2 e outras.

Acompanhando o desenvolvimento da matéria, o professor notará que o livro abrange o programa do Segundo Grau e também o dos atuais vestibulares. Chamamos sua atenção para o grande número de desenhos que aparecem neste livro. Todos eles foram executados por uma equipe de desenhistas a partir de montagens feitas com Modelos de Stuart e "pau e bola", as quais poderão ser facilmente reproduzidas em aula.

Para facilitar o bom entendimento da matéria, mantivemos como norma a colocação de exercícios resolvidos nos capítulos e, ao final de cada um deles, propuzemos uma série de novos exercícios e testes para que o aluno resolva. No final do livro, sempre obedecendo à ordem cronológica dos capítulos, colocamos mais 600 testes propostos em Vestibulares de São Paulo, Guanabara, Minas Gerais, Rio de Janeiro etc, desde 1965 até 1973 inclusive. Todos os exercícios e testes têm suas respostas no fim do livro.

As críticas e colaborações cabíveis ao presente trabalho serão aceitas com sinceros agradecimentos por parte dos autores.

Ricardo Feltre
Setsuo Yoshinaga

Índice

CAPÍTULO 1 — ÁTOMO DE CARBONO. CADEIAS CARBÔNICAS. RADICAIS ORGÂNICOS.

INTRODUÇÃO . . . 18
ÁTOMO DE CARBONO . . . 19
Carbono com apenas simples ligações . . . 20
Carbono com uma dupla ligação . . . 22
Carbono com uma tripla ligação . . . 24
Carbono com duas duplas ligações . . . 25
Número de Oxidação do carbono nos seus compostos . . . 26
Desenvolvimento da teoria estrutural . . . 27
Exercícios e Testes . . . 31
CADEIAS CARBÔNICAS . . . 33
Cadeias acíclicas ou abertas . . . 33
Quanto à saturação . . . 36
Comprimento de uma cadeia saturada . . . 37
Cadeias fechadas ou cíclicas . . . 38
Quanto à natureza dos átomos . . . 38
Quanto à saturação . . . 39
Cadeias aromáticas . . . 40
Regra de Hückel para determinação da aromaticidade . . . 44
Quadro geral de cadeias carbônicas . . . 45
Exercícios e Testes . . . 46
RADICAIS ORGÂNICOS . . . 47
Radicais monovalentes . . . 47
Radicais bivalentes . . . 51
Radicais trivalentes . . . 52
Exercícios e Testes . . . 53

CAPÍTULO 2 — FUNÇÕES ORGÂNICAS

HIDROCARBONETOS . . . 55
Alcano . . . 56
Alceno . . . 56
Alcino . . . 57
Alcadieno . . . 57
Ciclano . . . 58
Aromático . . . 58
DERIVADOS HALOGENADOS . . . 59
FUNÇÕES OXIGENADAS . . . 60
Álcoois . . . 60
Fenóis . . . 62
Enóis . . . 63
Aldeídos . . . 63
Cetonas . . . 64
Ácidos Carboxílicos . . . 65
RADICAIS DERIVADOS DOS ÁCIDOS . . . 66
Ésteres . . . 67
Éteres . . . 68
Anidridos de ácidos . . . 69
Cloretos de ácidos . . . 69
AMINAS . . . 70
AMIDAS . . . 71
NITRILAS E ISONITRILAS . . . 72
FUNÇÕES SULFURADAS . . . 73
COMPOSTOS ORGANO-METÁLICOS . . . 74
Compostos de Grignard . . . 74
Compostos de Frankland . . . 75
Compostos Plúmbicos . . . 75
FUNÇÕES MISTAS . . . 75
NITRO-DERIVADOS . . . 76
DERIVADOS SULFÔNICOS . . . 76
SÉRIE HOMÓLOGA . . . 77
SÉRIE ISÓLOGA . . . 77
SÉRIE HETERÓLOGA . . . 78
QUADRO GERAL DAS FUNÇÕES ORGÂNICAS . . . 78
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 80

CAPÍTULO 3 — ISOMERIA

DEFINIÇÃO . . . 83
ISOMERIA PLANA . . . 89
1) Isomeria de cadeia . . . 89
2) Isomeria de posição . . . 92
3) Isomeria de Compensação ou Metameria . . . 95
4) Isomeria Funcional . . . 97
5) Tautomeria . . . 100
Resumo de Isomeria Plana . . . 106
ISOMERIA ESPACIAL . . . 108
1) Isomeria Geométrica ou Cis-Trans . . . 108
2) Isomeria Cis-Trans com cadeia cíclica . . . 115
ISOMERIA ÓPTICA . . . 117
1) Luz Natural e Luz Polarizada . . . 118
2) Polarização da Luz . . . 120
3) Substâncias opticamente ativas . . . 124
4) Isomeria óptica com 1 átomo de carbono assimétrico . . . 129
5) Isomeria óptica com 2 átomos de C* diferentes . . . 134
6) Isomeria óptica com N C* diferentes . . . 135
7) Isomeria óptica com C* equivalentes . . . 136
8) Isomeria óptica sem C* assimétrico . . . 138
9) Separação de Misturas Racêmicas . . . 141
10) Poder Rotatório específico . . . 144
11) Racemização . . . 145
12) Inversão de Walden . . . 147
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 148

CAPÍTULO 4 — MECANISMOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

EFEITOS INDUTIVOS . . . 154
EFEITO MESÔMERO . . . 158
TIPOS GERAIS DE REAÇÕES ORGÂNICAS . . . 160
CISÃO OU RUPTURA DAS LIGAÇÕES . . . 162
CLASSIFICAÇÃO DOS REAGENTES . . . 163
CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES ORGÂNICAS . . . 164
I — Adição Eletrófila . . . 165
II — Adição Nucleófila . . . 167
III — Substituição Eletrófila . . . 167
IV — Substituição Nucleófila . . . 168
V — Substituição por radical livre . . . 173
VI — Reações de Eliminação . . . 174
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 177

CAPÍTULO 5 — ALCANOS

DEFINIÇÃO . . . 179
NOMENCLATURA . . . 180
ISOMERIA . . . 184
PREPARAÇÃO DOS ALCANOS . . . 186
1) Método de Sabatier-Senderens . . . 186
2) Redução de Álcoois . . . 187
3) A partir dos compostos de Grignard . . . 187
4) Síntese de Wurtz . . . 188
5) Síntese de Kolbe . . . 189
6) Método de Dumas . . . 190
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 190
1) Halogenação . . . 190
2) Cracking . . . 192
3) Combustão . . . 193
4) Nitração . . . 193
5) Sulfonação . . . 194
ESTEREOQUÍMICA DOS ALCANOS . . . 194
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 196
EMPREGOS . . . 197
METANO . . . 197
PETRÓLEO . . . 197
Refinação do Petróleo . . . 199
Petroquímica . . . 200
Tratamentos especiais . . . 201
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 202

CAPÍTULO 6 — ALCENOS

DEFINIÇÃO . . . 204
NOMENCLATURA . . . 204
ISOMERIA . . . 205
PREPARAÇÃO DOS ALCENOS . . . 207
1) Desidratação de Álcoois . . . 208
2) Eliminação de HX de derivados halogenados . . . 210
3) Síntese de Grignard . . . 212
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 214
1) Reação com os halogênios . . . 214
2) Reação com HX . . . 215
3) Reações com HClO, H_2SO_4 e HOH . . . 219
4) Polarização . . . 219
5) Combustão dos Alcenos . . . 220
6) Oxidação dos Alcenos . . . 221
7) Estudo do Etileno . . . 223
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 225

CAPÍTULO 7 — ALCINOS

DEFINIÇÃO . . . 227
NOMENCLATURA . . . 227
ISOMERIA . . . 227
ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO . . . 228
PREPARAÇÕES . . . 230
1) A partir de derivados halogenados . . . 230
2) A partir de derivados halogenados com acetileto de sódio . . . 230
PROPRIEDADES . . . 231
a) Cloração . . . 231
b) Reação com HCN . . . 232
c) Reações com HX . . . 233
d) Hidratação dos Alcinos . . . 234
e) Polimerização . . . 234
f) Reações Particulares dos Alcinos Verdadeiros . . . 236
ESTUDO DO ACETILENO . . . 237
a) Obtenção Industrial . . . 237
b) Propriedades Físicas . . . 238
c) Aplicações . . . 239
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 241

CAPÍTULO 8 — ALCADIENOS

DEFINIÇÃO . . . 243
NOMENCLATURA . . . 243
CLASSIFICAÇÃO . . . 243
REAÇÕES DE ADIÇÃO . . . 246
REAÇÃO DE DIELS-ALDER . . . 247
BORRACHA . . . 248
BORRACHAS SINTÉTICAS . . . 249
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 250

CAPÍTULO 9 — CICLANOS

DEFINIÇÃO . . . 252
NOMENCLATURA . . . 252
PREPARAÇÃO . . . 253
a) Hidrogenação catalítica de hidrocarbonetos cíclicos insaturados . . . 253
b) A partir de derivados halogenados . . . 253
PROPRIEDADES . . . 253
TEORIA DAS TENSÕES DE BAEYER . . . 255
TEORIA DE SACHSE E MOHR . . . 257
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 261

CAPÍTULO 10 — HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

DEFINIÇÃO . . . 263
CLASSIFICAÇÃO . . . 263
NOMENCLATURA . . . 265
ISOMERIA . . . 266
a) Com apenas 1 radical . . . 266
b) Com 2 radicais . . . 267
c) Com 3 radicais iguais . . . 267
d) Com 4 radicais iguais . . . 268
e) Com 5 e 6 radicais iguais . . . 268
MECANISMO GERAL DAS REAÇÕES AROMÁTICAS . . . 268
a) Halogenação . . . 270
b) Nitração . . . 271
c) Sulfonação . . . 272
PREPARAÇÕES . . . 273
a) Polimerização dos Alcinos . . . 273
b) Síntese de Fittig-Wurtz . . . 273
c) Síntese de Grignard . . . 274
d) Síntese de Friedel-Crafts . . . 275
PROPRIEDADES . . . 276
a) Hidrogenação . . . 276
b) Halogenação . . . 277
c) Nitração . . . 280

d) Sulfonação . . . 281
e) Oxidações . . . 281
f) Reações do Naftaleno . . . 282
CAPACIDADE DIRETORA DOS RADICAIS . . . 282
a) Radicais Orto-Para dirigentes . . . 283
b) Radicais Meta dirigentes . . . 283
MECANISMO DA ORIENTAÇÃO . . . 284
HULJIA . . . 290
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 292

CAPÍTULO 11 – ÁLCOOIS

DEFINIÇÃO . . . 294
CLASSIFICAÇÕES . . . 294
NOMENCLATURAS . . . 295
PREPARAÇÃO . . . 296
1) Hidrólise de Ésteres . . . 296
2) Hidrólise de haletos . . . 296
3) Hidratação de alcenos . . . 296
4) Redução de aldeídos ou cetonas . . . 297
5) Reação de aldeídos ou cetonas com compostos de Grignard . . . 297
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 297
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 299
1) Reações de substituição do H do grupo OH . . . 299
2) Reações de substituição do próprio OH . . . 300
3) Reações de eliminação . . . 300
4) Reações de oxidação . . . 301
5) Reações de redução . . . 302
EXPLICAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 302
USOS . . . 304
METANOL . . . 304
ETANOL . . . 306
DIÁLCOOIS . . . 309
GLICERINA . . . 311
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 313

CAPÍTULO 12 – FENÓIS

DEFINIÇÃO . . . 316
NOMENCLATURA . . . 316
PREPARAÇÃO . . . 317
1) Fusão alcalina do benzeno-sulfonato de sódio . . . 317
2) Hidrólise alcalina do cloro-benzeno (processo Dow) . . . 317
3) Hidrólise do cloro-benzeno (processo Raschig) . . . 318
4) Oxidação do cumeno (isopropil-benzeno) . . . 318
5) Hidrólise de sais de diazônio . . . 318
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 318
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 319
1) Substituição do H do grupo OH . . . 320
2) Substituição do OH . . . 321
3) Substituição no anel aromático . . . 321
4) Reações de oxidação . . . 322
5) Reações de redução . . . 323
6) Reações com o cloreto-férrico . . . 323
CASOS PARTICULARES . . . 323
Fenol comum . . . 323
Cresóis . . . 324
Naftóis . . . 324
Difenóis . . . 325
Trifenóis . . . 325
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 326

CAPÍTULO 13 – ÉTERES

DEFINIÇÃO . . . 328
CLASSIFICAÇÕES . . . 328
NOMENCLATURAS . . . 328
PREPARAÇÃO . . . 329
1) Desidratação de álcoois . . . 329
2) Síntese de Williamson . . . 330
3) Reação de haletos com óxido de prata . . . 330
4) Reação de fenóis com diazo-metano . . . 330
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 330
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 331
1) Caráter básico . . . 331
2) Cisão por ácidos . . . 332
3) Reação com halogênios . . . 332
4) Oxidação . . . 332
ÉTER ETÍLICO . . . 333
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 333

CAPÍTULO 14 – ALDEÍDOS E CETONAS

DEFINIÇÕES . . . 335
NOMENCLATURAS . . . 335
PREPARAÇÃO – MÉTODOS GERAIS PARA ALDEÍDOS E CETONAS . . . 336
1) Oxidação (ou dehidrogenação) de álcoois . . . 336
2) Aquecimento de sais de cálcio (ou de bário) de ácidos carboxílicos . . . 337
3) Hidratação de alcinos . . . 338
4) Hidrólise de haletos geminados . . . 338
PREPARAÇAO DE ALDEÍDOS . . . 338
PREPARAÇÃO DE CETONAS . . . 339
1) Reação de nitrilas com compostos de Grignard . . . 339
2) Reação de cloretos de ácidos com compostos orgânicos de cádmio . . . 339
3) Reação de Friedel-Crafts . . . 339
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 339
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 340
1) Reações de oxidação . . . 341
2) Reações de redução . . . 342
3) Reações de adição à carbonila . . . 342
4) Reações de eliminação do oxigênio da carbonila . . . 344
5) Reações de substituição dos hidrogênios em posição α com relação à carbonila . . . 345
CASOS PARTICULARES . . . 347
Aldeído fórmico . . . 347
Aldeído acético . . . 348
Acetona . . . 349
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 350

CAPÍTULO 15 – ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

DEFINIÇÃO . . . 353
CLASSIFICAÇÕES . . . 353
NOMENCLATURA . . . 354
PREPARAÇÃO . . . 357
1) Por meio de reações de oxidação . . . 357

2) A partir de compostos de Grignard . . . 357
3) Por aquecimento do ácido malónico (ou seu derivado) . . . 358
4) Por hidrólise de derivados ácidos . . . 358
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 359
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 359
1) Caráter ácido . . . 359
2) Reação de esterificação . . . 362
3) Reações com haletos de fósforo . . . 363
4) Halogenação em α . . . 364
5) Reações de descarboxilação . . . 364
6) Reações de oxi-redução . . . 364
CASOS PARTICULARES . . . 365
Ácido fórmico . . . 365
Ácido acético . . . 366
Diácidos . . . 367
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 369

CAPÍTULO 16 – DERIVADOS DOS ÁCIDOS

ÉSTERES

DEFINIÇÃO . . . 371
CLASSIFICAÇÃO . . . 371
NOMENCLATURAS . . . 371
PREPARAÇÃO . . . 373
1) Esterificação direta . . . 374
2) Reação de derivados dos ácidos . . . 374
3) Ésteres metílicos . . . 374
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 375
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 375
1) Reação de hidrólise . . . 375
2) Reação de alcoólise . . . 376
3) Reação de amonólise . . . 376
4) Redução . . . 376
5) Reação com compostos de Grignard . . . 376
USOS . . . 377
CASOS PARTICULARES . . . 377

ANIDRIDOS

DEFINIÇÃO . . . 379
CLASSIFICAÇÕES . . . 379
NOMENCLATURAS . . . 379
PREPARAÇÃO . . . 380
1) Por aquecimento dos ácidos com agentes fortemente desidratantes . . . 380
2) Reação de sais e cloretos de ácidos . . . 381
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 381
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 381
1) Reações de: hidrólise ácida, hidrólise básica, alcoólise e amonólise . . . 381
2) Reação de α-halogenação . . . 381
3) Redução de álcoois . . . 381
USOS . . . 382
CASOS PARTICULARES . . . 382
Anidrido acético . . . 382
Anidrido ftálico . . . 382

CLORETOS DE ÁCIDOS

DEFINIÇÃO . . . 383
CLASSIFICAÇÃO . . . 384
NOMENCLATURA . . . 384
PREPARAÇÃO . . . 384
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 385
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 385
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 386

CAPÍTULO 17 – COMPOSTOS HALOGENADOS

DEFINIÇÃO . . . 388
CLASSIFICAÇÕES . . . 388
NOMENCLATURA . . . 389
PREPARAÇÃO . . . 390
1) A partir de álcoois . . . 390
2) A partir de hidrocarbonetos . . . 390
3) A partir de haletos, trocando-se um halogênio por outro . . . 391
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 392
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 392
1) Reações de substituição . . . 394
2) Reações de eliminação . . . 394
3) Adição de metais . . . 395
4) Formação de hidrocarbonetos . . . 396
USOS . . . 396
CASOS PARTICULARES . . . 397
Cloreto de etila . . . 397
Compostos polihalogenados . . . 397
Compostos aromáticos halogenados . . . 398
Compostos fluorados . . . 399
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 400

CAPÍTULO 18 – COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

AMINAS

DEFINIÇÃO . . . 406
CLASSIFICAÇÕES . . . 406
NOMENCLATURAS . . . 406
PREPARAÇÃO . . . 408
1) Por alquilação do amoníaco . . . 408
2) Por aminação redutiva de aldeídos e cetonas . . . 408
3) Por redução de vários compostos nitrogenados . . . 408
4) Síntese de Gabriel . . . 409
5) Rearranjo de Hoffmann . . . 409
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 410
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 410
1) Caráter básico . . . 410
2) Reações de alquilação . . . 413
3) Reações de acilação . . . 414
4) Reações de identificação das aminas . . . 414
USOS . . . 416
CASOS PARTICULARES . . . 417
Anilina . . . 417

AMIDAS

DEFINIÇÃO . . . 419
CLASSIFICAÇÕES . . . 419
NOMENCLATURA . . . 419
PREPARAÇÃO . . . 421

1) Por aquecimento de sais de amônio . . . 421
2) Por hidratação de nitrilas . . . 421
3) Por reação do amoníaco com cloretos de ácidos, anidridos e ésteres . . . 421
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 421
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 422
1) Caráter ácido ou básico . . . 422
2) Reação de hidrólise . . . 423
3) Reação de desidratação . . . 423
4) Reação com hipohalogenitos . . . 423
5) Redução . . . 423
6) Reação com ácido nitroso . . . 424
USOS . . . 424
CASOS PARTICULARES . . . 424
Uréia . . . 424

NITRILAS OU CIANETOS DE ALQUILA

PREPARAÇÃO . . . 428
1) Por reação de haletos com cianeto de sódio . . . 428
2) Por desidratação de sais de amônio . . . 428
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 429
1) Reação de hidrólise . . . 429
2) Reação de alcoólise . . . 429
3) Reação com compostos de Grignard . . . 429
4) Redução . . . 429
ACRILONITRILA . . . 429

ISONITRILAS OU CARBILAMINAS OU ISOCIANETOS DE ALQUILA

PREPARAÇÃO . . . 430
1) Por reação de haletos com cianeto de prata . . . 430
2) Por reação de aminas primárias com clorofórmio em meio básico forte . . . 431
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 431
1) Reação de hidrólise . . . 431
2) Reação com compostos de Grignard . . . 431
3) Redução . . . 432
4) Reações de adição . . . 432

NITROCOMPOSTOS

DEFINIÇÃO . . . 432
CLASSIFICAÇÕES . . . 432
NOMENCLATURA . . . 433
PREPARAÇÃO . . . 433
1) Nitração direta pelo HNO_3 . . . 433
2) Reação de haletos com nitrito de prata . . . 434
3) Preparação de nitrometano . . . 434
PROPRIEDADES FÍSICAS . . . 434
PROPRIEDADES QUÍMICAS . . . 435
1) Caráter ácido dos nitroalcanos . . . 435
2) Substituições no carbono vizinho ao grupo nitro . . . 435
3) Hidrólise . . . 436
4) Redução . . . 436
USOS . . . 437
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 438

CAPÍTULO 19 — COMPOSTOS SULFURADOS

INTRODUÇÃO . . . 441
TIOÁLCOOIS, TIÓIS OU MERCAPTANAS . . . 442
TIOÉTERES OU SULFETOS . . . 443
ÁCIDOS SULFÔNICOS . . . 445
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 448

CAPÍTULO 20 — COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS COM ANÉIS PENTAGONAIS . . . 452
HETEROCÍCLICOS DE ANEL PENTAGONAL FUNDIDO COM ANEL BENZÊNICO 454
COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS COM ANÉIS HEXAGONAIS . . . 455
HETEROCÍCLICOS DE ANEL HEXAGONAL FUNDIDO COM ANEL BENZÊNICO 456
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 457

CAPÍTULO 21 — LÍPIDOS

DEFINIÇÃO . . . 459
CLASSIFICAÇÃO . . . 459
GLICÉRIDOS . . . 460
a) Ácidos graxos superiores . . . 460
b) Saponificação . . . 462
c) Índice de saponificação (I.S.) . . . 463
d) Índice de iôdo (I.I.) . . . 464
e) Rancificação . . . 465
f) Sabões . . . 465
CÉRIDOS . . . 467
a) Ácido graxo superior . . . 467
b) Álcool superior . . . 467
FOSFÁTIDOS . . . 468
CEREBRÓSIDOS . . . 469
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 470

CAPÍTULO 22 — AMINOÁCIDOS E PROTEÍNAS

AMINOÁCIDOS

DEFINIÇÃO . . . 472
CLASSIFICAÇÃO . . . 472
IONIZAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS . . . 474

PROTEÍNAS

DEFINIÇÃO . . . 476
CLASSIFICAÇÃO . . . 476
LIGAÇÃO PEPTÍDICA . . . 478
REAÇÕES CARACTERÍSTICAS DAS PROTEÍNAS . . . 479
ESTRUTURAS DAS PROTEÍNAS . . . 479
DNA E RNA . . . 481
EXERCÍCIOS E TESTES . . . 484

CAPÍTULO 23 — GLÚCIDES

DEFINIÇÃO . . . 487
CLASSIFICAÇÃO . . . 487
ESTRUTURA E NOMENCLATURA DAS OSES . . . 489
EPÍMEROS . . . 492
TAUTOMERIZAÇÃO . . . 493
REAÇÕES COM FENIL-HIDRAZINA . . . 494
CICLIZAÇÃO . . . 496
MUTA-ROTAÇÃO . . . 497
PRINCIPAIS GLÚCIDES . . . 498
a) Glucose, glicose e dextrose . . . 498

b) Frutose ou Levulose 499
c) Sacarose ou Sucrose 499
d) Lactose 501
e) Celulose 501
f) Amido 502
g) Glicogênio 502
EXERCÍCIOS E TESTES 502

CAPÍTULO 24 – POLÍMEROS

CLASSIFICAÇÕES 506
COPOLÍMEROS 514
POLÍMEROS DE CONDENSAÇÃO 515
EXERCÍCIOS E TESTES 518

CAPÍTULO 25 – ANÁLISE ORGÂNICA

ANÁLISE IMEDIATA 521
ANÁLISE ELEMENTAR 524
Análise Elementar qualitativa 525
Análise Elementar quantitativa 526
COMPOSIÇÃO CENTESIMAL E FÓRMULA MÍNIMA 529
DETERMINAÇÃO DA MASSA OU PESO MOLECULAR 530
ANÁLISE ESTRUTURAL 533
Processos Químicos de Análise Estrutural 534
Processos Físico-Químicos de Análise Estrutural 535
Cromatografia 535
Espectroscopia Infravermelha 536
EXERCÍCIOS E TESTES 538

TESTES DE EXAMES VESTIBULARES 540

RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS E TESTES 637

Capítulo 1

ÁTOMO DE CARBONO

CARBONO COM APENAS SIMPLES LIGAÇÕES
CARBONO COM UMA DUPLA LIGAÇÃO
CARBONO COM UMA TRIPLA LIGAÇÃO
CARBONO COM DUAS DUPLAS LIGAÇÕES
NÚMERO DE OXIDAÇÃO DO CARBONO NOS SEUS COMPOSTOS
DESENVOLVIMENTO DA TEORIA ESTRUTURAL
EXERCÍCIOS

CADEIAS CARBÔNICAS

CADEIAS ACÍCLICAS OU ABERTAS
CADEIAS CÍCLICAS OU FECHADAS
CADEIA AROMÁTICA
EXERCÍCIOS

RADICAIS ORGÂNICOS

RADICAIS MONOVALENTES
RADICAIS BIVALENTES
RADICAIS TRIVALENTES
EXERCÍCIOS

INTRODUÇÃO

Atualmente a química orgânica é definida como sendo a química que estuda os *compostos de carbono.*

Os outros compostos, aqueles que não possuem carbono, são chamados de compostos inorgânicos e apresentam propriedades muito diferentes dos compostos orgânicos.

Existe um pequeno grupo de compostos que possuem *carbono* mas suas propriedades mais se assemelham aos dos compostos inorgânicos – eles são chamados compostos de transição. São eles: CO, CO_2, H_2CO_3, HCN, HCNO, etc.

O conhecimento dos compostos orgânicos – assim chamados atualmente – data de há muito tempo em virtude do seu emprego na vida prática.

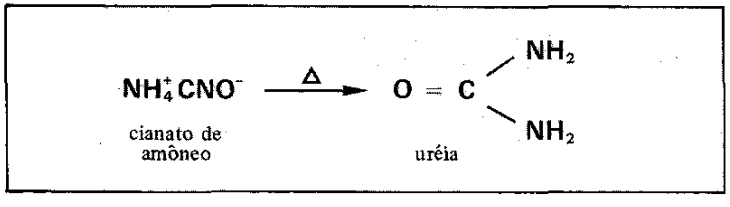
Os povos da antiguidade já sabiam fermentar o suco da uva e produzir o vinho; produziam o vinagre pela fermentação do vinho, extraíam a gordura e o azeite dos animais e vegetais, utilizavam corantes, etc.

Em 1777 Bergman classificou os compostos em *orgânicos* e *inorgânicos.*

Os compostos orgânicos eram aqueles obtidos direta ou indiretamente dos seres vivos.

Logo depois, o grande químico Berzelius formulou a *teoria da força vital* – segundo esse cientista os seres vivos possuíam uma desconhecida força que *era indispensável* na síntese de compostos orgânicos. Isto justificava, na época, a incapacidade de produzir compostos orgânicos a partir de compostos inorgânicos.

Em 1828 veio uma verdadeira "bomba" que destruiu a teoria da força vital. Wohler que era discípulo de Berzelius conseguiu, em laboratório, sintetizar um composto orgânico a partir de um composto inorgânico. Foi a famosa síntese da uréia (substância encontrada na urina), obtida pelo aquecimento do cianato de amôneo:



A partir dessa reação histórica iniciou-se uma verdadeira corrida às sínteses orgânicas. Berthelot sintetizou o metanol, metano, acetileno, etc – e daí para diante não pararam de surgir novas sínteses. Hoje, cada dia que passa, novas sínteses e novos compostos orgânicos são descobertos.

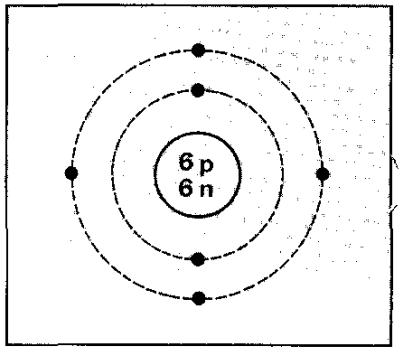
Atualmente, o número de compostos orgânicos supera em 12 vezes o número de compostos inorgânicos.

ÁTOMO DE CARBONO

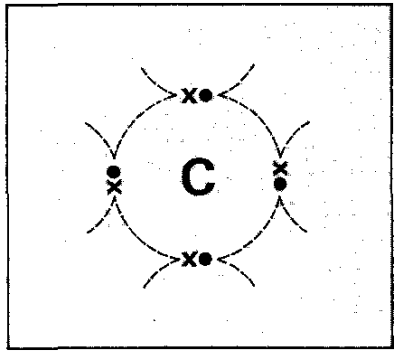
O carbono é o elemento químico presente em qualquer composto orgânico.

O átomo de carbono mais abundante na natureza é o *isótopo* C-12 que é hoje o átomo utilizado para definição da unidade de massa atômica (u.m.a). Os detalhes da sua importância já foram descritas no livro 1 – Química Geral.

O isótopo C-12 possui 6 prótons, 6 nêutrons e 6 elétrons, cuja representação esquemática está ao lado.



Reparem que existem 4 elétrons periféricos. Esses elétrons efetuam *ligações covalentes.* Cada ligação covalente é formada por 1 par de elétrons, um do átomo de carbono e outro do elemento a ser ligados. Examinando apenas os *elétrons periféricos*, também chamados *elétrons de ligação* teremos:



É assim que o átomo de carbono completará o octeto.

Cada *par de elétron* formará um *orbital molecular* que poderá ser σ (sigma) ou π (pi). Os orbitais π (pi) aparecerão quando existirem *duplas ou triplas* ligações no átomo.

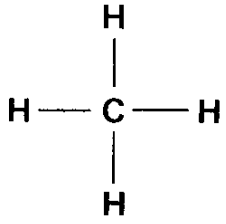
Vamos estudar o átomo de carbono de acordo com os tipos de ligações que nele aparecem:

1) somente com simples ligações (somente σ).
2) com uma dupla ligação (três σ e uma π).
3) com uma tripla ligação (duas σ e duas π).
4) com duas duplas ligações (duas σ e duas π).

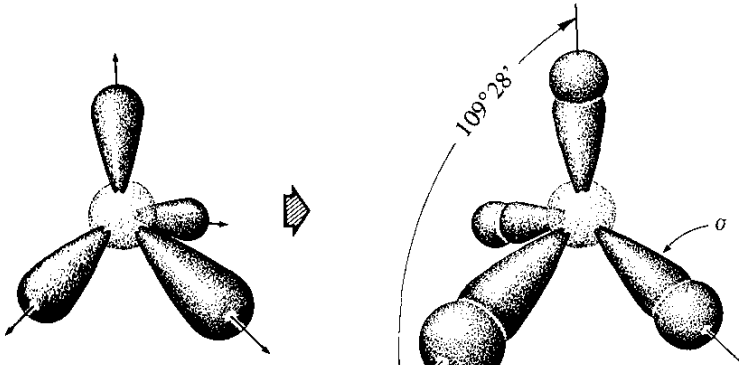
Os detalhes sobre essas ligações do carbono encontram-se no capítulo 4 do livro 2 – Atomística.

CARBONO COM APENAS SIMPLES LIGAÇÕES

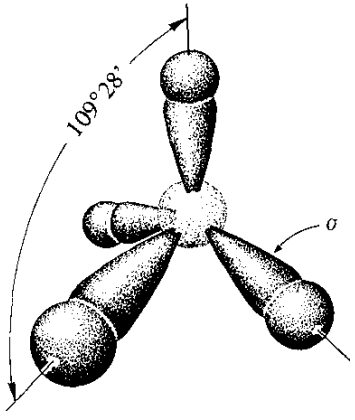
Vimos no capítulo 3 do livro 2, de Atomística, que o átomo de carbono sofre uma hibridação do tipo sp^3 quando ele se liga somente por ligações σ. O exemplo típico é o metano.



Neste caso o átomo de carbono sofreu hibridação sp^3 cuja estrutura é esta:



carbono sp^3

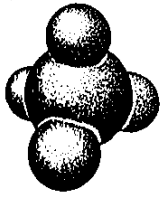


molécula de metano

Temos 4 ligações σ que são as 4 "valências" do átomo. O ângulo entre duas valências quaisquer é de 109°28', pois a estrutura é tetraédrica.

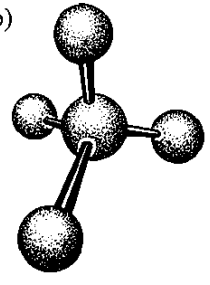
Existem diversos modelos para representar as moléculas. As principais são:

a)



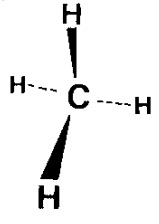
Modelo de Stuart.

b)



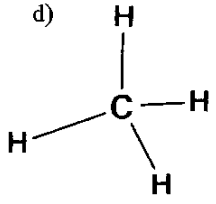
Modelo pau e bola.

c)



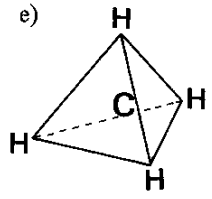
Modelo bow-tie.

d)



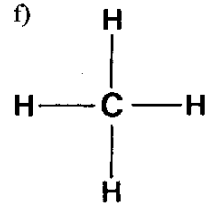
Modelo esquemático.

e)



Modelo de Le Bel e Van't Hoff.

f)



Modelo de projeção.

O modelo de Stuart é o que mais se aproxima da realidade. Os tamanhos dos átomos guardam entre si uma escala real.

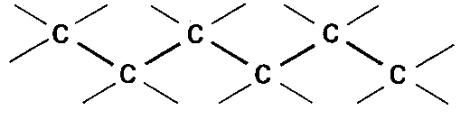
O modelo "pau e bola" é bastante didático. Existe à venda um "kit" desse modelo cujo trabalho é do nosso colega prof. Dr. Luciano do Amaral. Trata-se de um conjunto bastante interessante para aqueles que iniciam o estudo da química orgânica.

No modelo bow-tie, as linhas grossas representam as valências que vem para frente; as linhas pontilhadas são as valências que vão para trás.

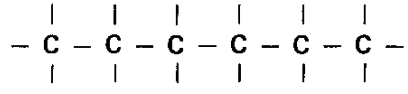
O modelo de Le Bel e Van't Hoff foi o primeiro modelo espacial para o carbono. Segundo eles, o carbono ocupa o centro de um tetraedro regular e suas valências dirigem-se para os vértices.

O modelo de projeção é a mais usual para representar reações orgânicas.

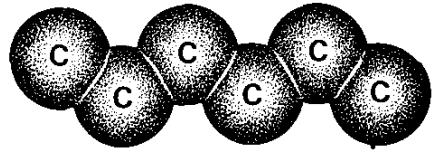
Uma propriedade bastante interessante do carbono é a de encadeiamento. O átomo de carbono é capaz de ligar-se a outros átomos de carbono, e assim sucessivamente. Se aparecem apenas simples ligações teremos o seguinte aspecto



cuja representação simplificada, em projeção é:

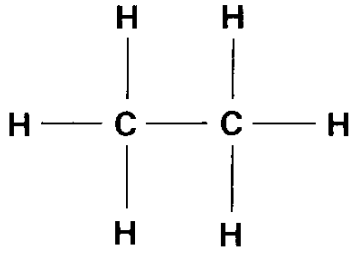


O modelo de Stuart apresenta uma idéia melhor mostrando que realmente a cadeia é em zig-zag.

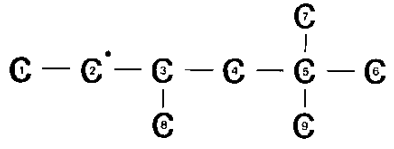


Vamos *definir* agora, *carbono primário, secundário, terciário* e *quaternário.*

Se o *átomo de carbono está apenas ligado* a *um átomo de carbono* (e os demais não são C), então teremos um *carbono primário*. No exemplo ao lado temos 2 átomos de carbono primário.



Desta forma, se o carbono estiver preso a 2 *átomos de carbono* teremos um *carbono secundário*; e assim sucessivamente. Exemplo:



São primários: 1, 6, 7, 8 e 9

são secundários: 2 e 4

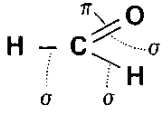
é terciário: 3

é quaternário: 5

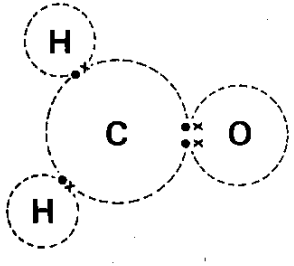
CARBONO COM UMA DUPLA LIGAÇÃO

Neste caso o carbono sofre uma hibridação sp^2 ou seja; teremos três ligações σ (sigma) e uma π (pi).

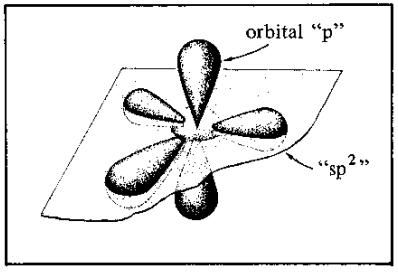
Seja o composto:



A representação eletrônica é:



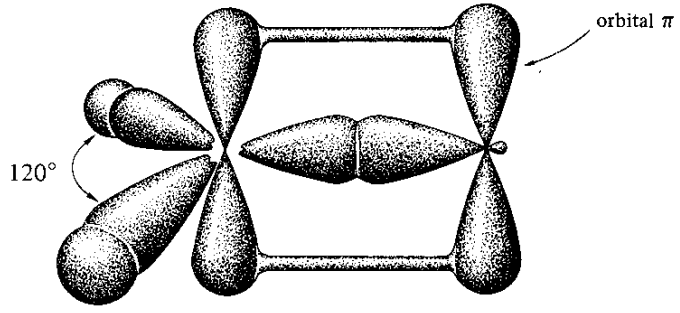
Vamos recordar o carbono com hibridação sp^2.



O ângulo entre 2 orbitais "sp^2" é de 120°.

O orbital "p" é perpendicular aos orbitais "sp^2". É o orbital "p" que fará a ligação π.

No composto H_2CO_3 temos:



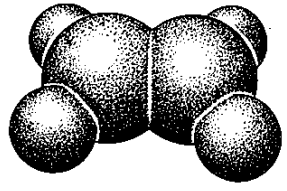
O orbital π não determina a direção de ligação. As direções das ligações são determinadas pelos orbitais σ. Neste caso, as três valências estão no mesmo plano formando entre si um ângulo próximo a 120°.

Dizemos que a estrutura é trigonal.

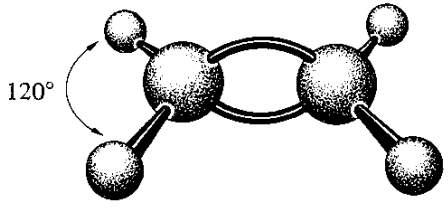
Seja o composto chamado etileno:

$$H_2C = CH_2$$

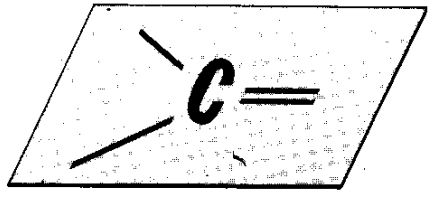
Segundo o modelo de Stuart temos:



No modelo "pau e bola" temos:



Resumindo: Quando o átomo de carbono possui apenas uma dupla ligação, as três valências direcionais (σ) são coplanares e o ângulo entre elas é de 120°.

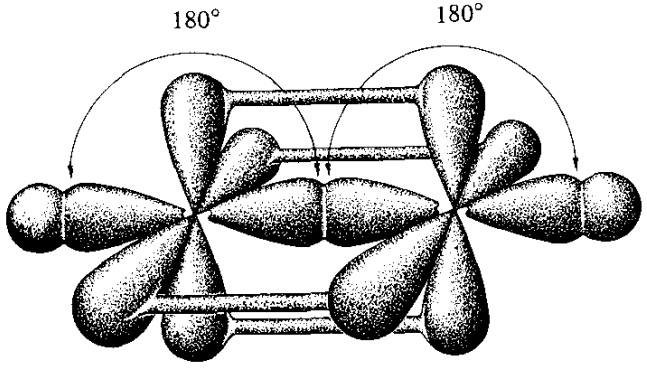


CARBONO COM UMA TRIPLA LIGAÇÃO

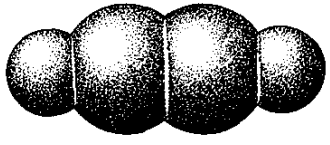
Neste caso existem duas ligações π e o átomo de carbono sofre uma hibridação do tipo "sp".

Seja o etino, também chamado acetileno.

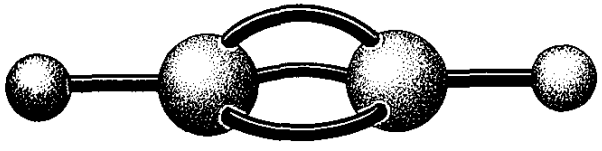
$$H - C \equiv C - H$$



Segundo o modelo de Stuart é:



No modelo "pau e bola" temos:



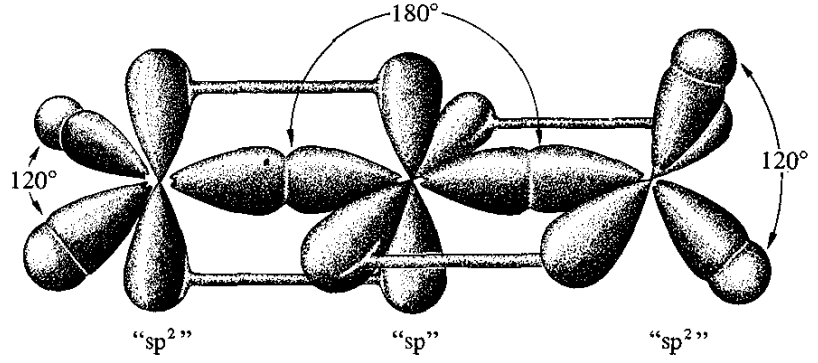
A estrutura é linear, o ângulo entre as ligações é de 180°.

CARBONO COM DUAS DUPLAS LIGAÇÕES

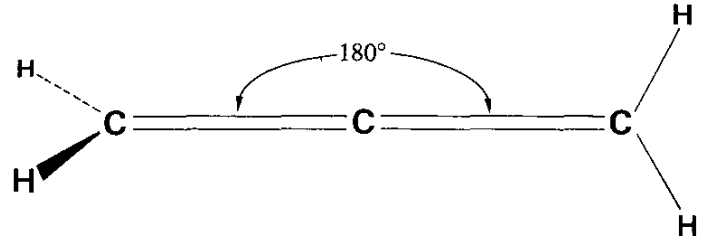
Vejamos o composto mais simples da química orgânica que possui duas duplas ligações. É o propadieno ou também denomiando aleno

$$H_2C = C = CH_2$$

O carbono central possui duas ligações π (pi) razão pela qual ele se encontra com hibridação "sp".

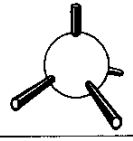
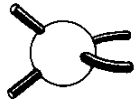
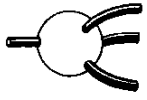


Os átomos de carbono das extremidades estão com hibridação "sp^2".



Conclusão: o carbono com duas duplas ligações tem *estrutura linear* (180° é o ângulo entre as valências).

Eis abaixo, um quadro indicando diversas características do átomo de carbono, de acordo com os tipos de ligações.

carbono	hibridação		ângulo entre as valências
só com simples ligação	sp^3		109°28'
com 1 dupla ligação	sp^2		120°
com 1 tripla ligação	sp		180°
com 2 duplas ligações	sp		180°

NÚMERO DE OXIDAÇÃO DO CARBONO NOS SEUS COMPOSTOS

O carbono tem 4 elétrons periféricos. Ele é capaz de, no máximo, emparelhar os 4 elétrons.

Os casos extremos que podem acontecer são:

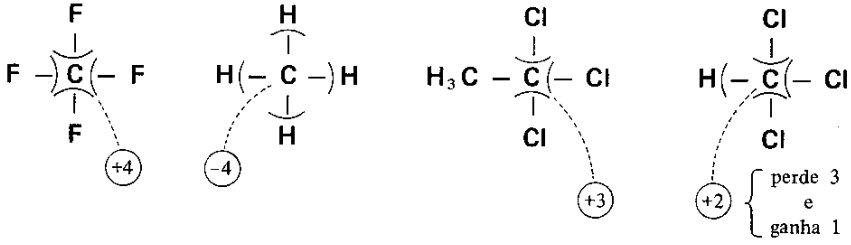
a) perder o "controle" e portanto, ter os 4 elétrons deslocados para o lado dos átomos ligantes – neste caso o número de oxidação será +4.

b) Atrair mais que os átomos ligantes, todos os 8 elétrons emparelhados. Então terá número de oxidação -4.

O número de oxidação do carbono terá o máximo valor +4 e o mínimo valor 4.

O máximo valor será quando todos os ligantes ao átomo for mais eletronegativo que o carbono. O mínimo valor será quando o carbono for mais eletronegativo que qualquer dos ligantes.

Exemplos:

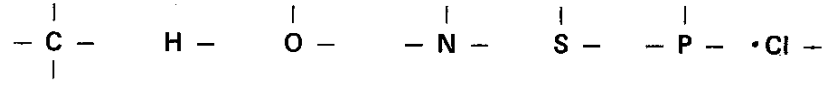


Os detalhes sobre número de oxidação estão no capítulo 6 do livro 2 – Atomística.

DESENVOLVIMENTO DA TEORIA ESTRUTURAL

Muito antes de se descobrir que o átomo tinha núcleo e elétrons, já em 1859 o químico alemão August Kekulé propôs, que o átomo de carbono tem 4 ligações e que deveria ser representado por 4 traços. Outros elementos como oxigênio, nitrogênio, etc, teriam valências diferentes.

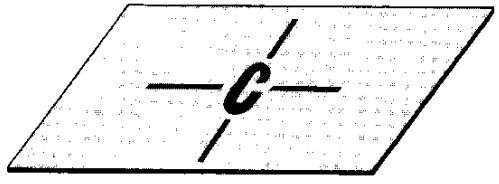
Para cada ligação teríamos um traço que é a valência do elemento. Assim temos os principais elementos:



Nada se sabia a respeito dessas ligações. Somente em 1916 Lewis esclareceu que essas ligações correspondiam a pares de elétrons.

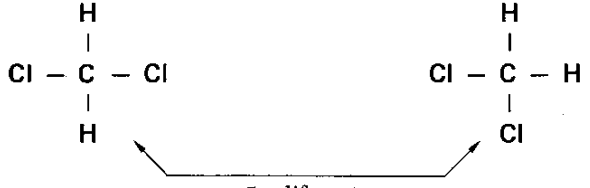
Porém, já em 1874 dois jovens cientistas, Jacobus H. *Van't Hoff* (holandês) e Joseph A. *Le Bel* (francês), independentemente, propuseram uma teoria para compatibilizar a representação com fatos reais.

Segundo Kekulé as 4 valências do carbono eram simplesmente 4 traços situados num plano.



Imaginemos o dicloro-metano CH_2Cl_2.

De acordo com a representação de Kekulé, *deveria existir dois compostos diferentes* com essa fórmula molecular.

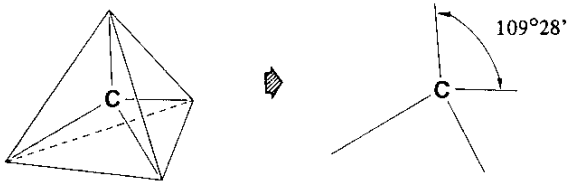


Mas na realidade *só existe um composto* com o nome dicloro-metano.

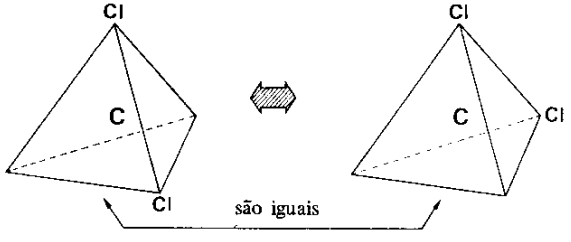
Le Bel e Van't Hoff propuseram que as 4 valências do carbono possuíam uma disposição espacial.

"O carbono ocupa o centro de um tetraedro regular e suas valências dirigem-se para os vértices."

Temos então:



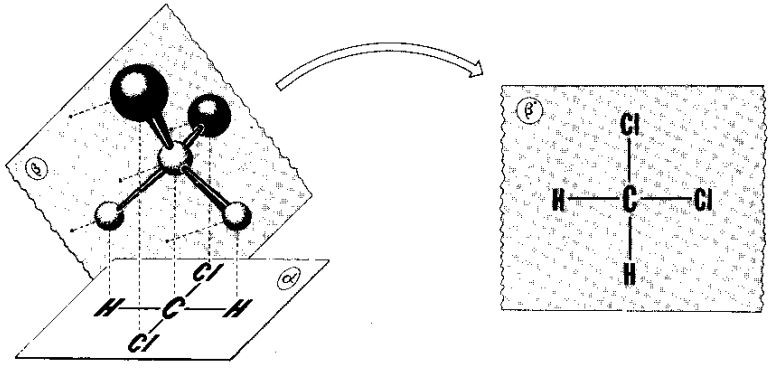
Encarando o carbono deste modo, só existe um dicloro-metano.



Estas estruturas são iguais. Basta você construir 2 tetraedros de arame e marcar 2 vértices quaisquer em cada um dos tetraedros. *Sempre* haverá coincidência.

Então foi abandonada a representação de Kekulé? Não. Vamos continuar usando, porém vamos interpretar como uma fórmula de projeção.

Imaginem a molécula de diclorometano. Façamos suas projeções tomando diferentes planos. O modelo "pau e bola" é muito útil para ilustrar este exemplo:

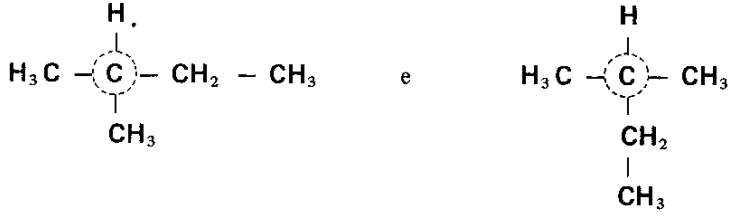


Agora sim! Aceitando-se que as fórmulas de Kekulé são *fórmulas de projeção* podemos interpretar que as representações

são da mesma molécula cuja estrutura real é *tetraédrica.*

Desta forma, nas representações planas, temos a liberdade de permutar as posições dos radicais ligados ao carbono em torno das suas valências.

Exemplos:

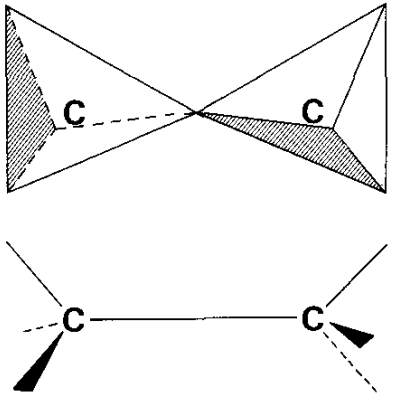


São representações do mesmo composto. Apenas houve uma permutação entre os radicais da direita e da parte inferior do carbono assinalado.

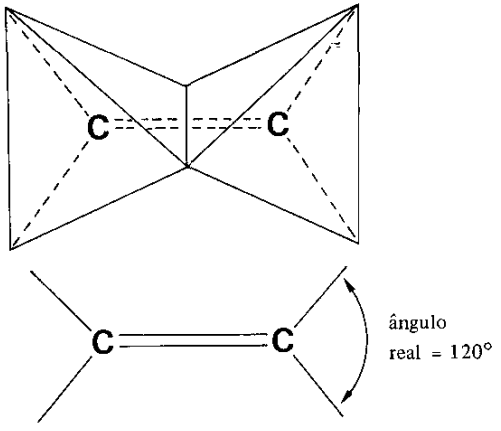
Foi do modelo de Le Bel e Van't Hoff que nasceram outros modelos mais didáticos como o "pau e bola" e o de Stuart. Vê-se que são todos, modelos equivalentes.

Segundo o modelo de Le Bel e van't Hoff temos

a) Simples ligação: tetraedros ligados pelo vértice.

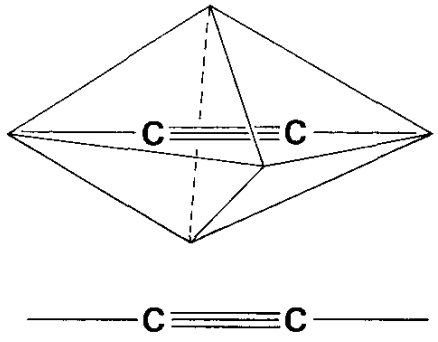


b) Dupla ligação: tetraedros ligados pela aresta.



Observação: neste caso, pela representação,o ângulo entre as valências é de 109°28' o que foge um pouco da realidade cujo ângulo é de 120°.

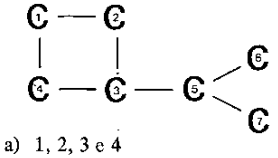
c) Tripla ligação: tetraedros ligados pela aresta



Cumpre lembrar que o modelo de Le Bel e van't Hoff foi puramente *empírico* e que posteriormente verificou-se que muitos de seus aspectos estavam realmente corretos, através do emprego de difração de raios-X, espectroscopia do infra-vermelho, ressonância magnética nuclear, etc.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Na molécula abaixo representada, são carbonos secundários:

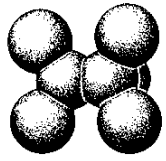


a) 1, 2, 3 e 4
b) 3, 6 e 7
c) 5, 6 e 7
d) 1, 2 e 4
e) apenas 5

2) No exercício anterior o número total de carbonos terciários é:

a) um
b) dois
c) três
d) quatro
e) seis

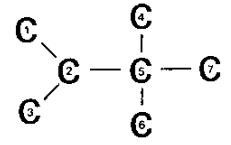
3) Os átomos abaixo estão representados no modelo de Stuart. Todos os átomos aqui desenhados são de carbono.



Neste molécula onde todos os átomos são visíveis (pelo menos parcialmente), *não existe* átomo de carbono

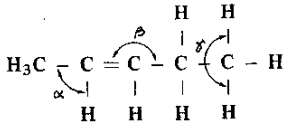
a) primário
b) secundário
c) terciário
d) quaternário
e) existem todos esses tipos.

4) A molécula anterior tem a seguinte representação esquemática:



Indique os números dos átomos de carbono que sejam primários.

5) Indique os ângulos reais α, β e γ respectivamente, indicados na figura abaixo.



a) 90°, 180° e 180°
b) 90°, 120° e 180°
c) 109°, 120° e 218°
d) 109°, 120° e 109°
e) 120°, 120° e 109°

6) Seja a molécula do butino-2.

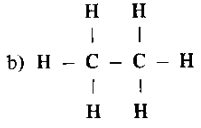
$$H_3C - C \equiv C - CH_3$$

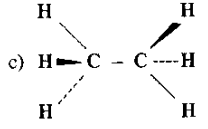
Examinando apenas os átomos de carbono, eles estão numa disposição espacial:

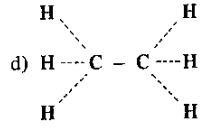
a) linear
b) em zig-zag
c) três lineares e um formando ângulo
d) formando uma poligonal aberta com ângulo inferior a 180°
e) nenhuma das anteriores.

7) A melhor fórmula para o etano (C_2H_6) entre as representações abaixo é:

a) $H_3C - CH_3$

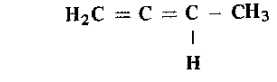
b)


c)


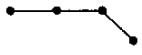
d)


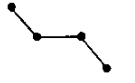
e) C_2H_6

8) Para o butadieno 1,2. cuja fórmula plana é



os átomos de carbono possuem uma disposição espacial cuja representação é:

a)


b)


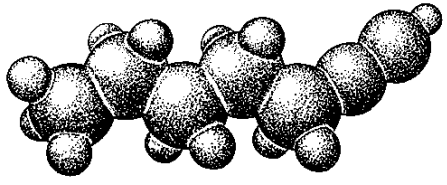
c)

d)

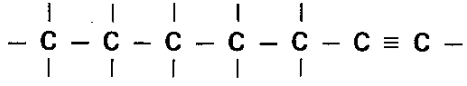
e)

CADEIAS CARBÔNICAS

Vimos no capítulo anterior que o átomo de carbono é capaz de efetuar ligações com outros átomos de carbono. Daí resulta uma diversidade de moléculas onde podemos observar seqüências de átomos de carbono denominadas cadeias carbônicas.



molécula real



representação da cadeia carbônica.

As cadeias carbônicas podem ser classificadas em 2 grandes grupos:

– cadeias *abertas ou acíclicas*
– cadeias *fechadas ou cíclicas*

CADEIAS ACÍCLICAS OU ABERTAS

Como o nome diz, trata-se de uma cadeia que seguindo os átomos de carbono, em qualquer direção, sempre encontraremos um carbono de extremidade.

As cadeias carbônicas podem ainda ser subclassificadas segundo diferentes critérios:

CADEIAS CARBÔNICAS ACÍCLICAS
- 1) Quanto à natureza dos elementos
  - homogênea
  - heterogênea
- 2) Quanto à disposição dos átomos de C
  - normal
  - ramificada
- 3) Quanto à saturação
  - saturada
  - insaturada

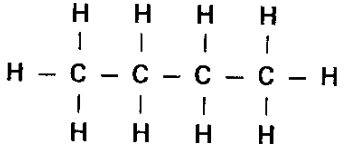
QUANTO À NATUREZA DOS ELEMENTOS

Examinando a seqüência dos átomos de carbono podemos encontrar:

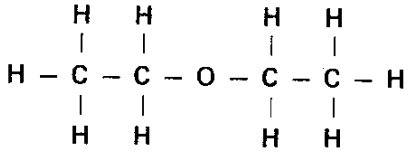
a) somente átomos de carbono entre dois átomos quaisquer de carbono – diz-se neste caso que a cadeia é *homogênea.*

b) se existir átomo diferente de carbono entre dois átomos quaisquer de carbono teremos uma cadeia *heterogênea.*

Exemplos:



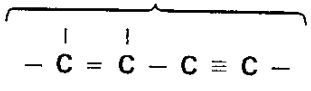
cadeia homogênea



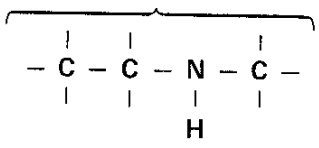
cadeia heterogênea

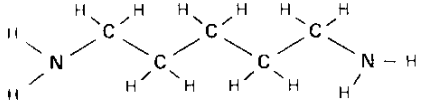
Vejamos outros exemplos, empregando diversas formas de representação:

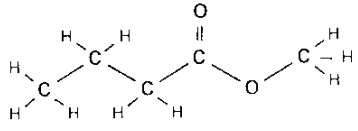
homogêneas

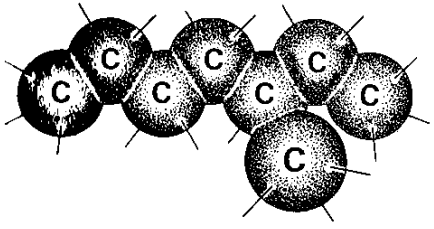


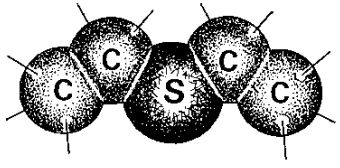
heterogêneas











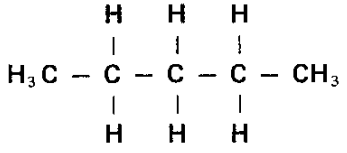
QUANTO À DISPOSIÇÃO DOS ÁTOMOS DE CARBONO

Nas cadeias *acíclicas* e *homogêneas*, se observamos apenas carbonos *primário e secundário*, dizemos que a cadeia é *normal.*

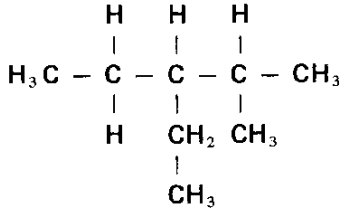
Isto quer dizer que na representação da cadeia em fórmula plana:

a) se os átomos de C puderem ser dispostos segundo uma linha – teremos uma cadeia normal.

b) se aparecerem C terciários e quaternários, haverá mesmo ramificações – teremos uma cadeia ramificada.

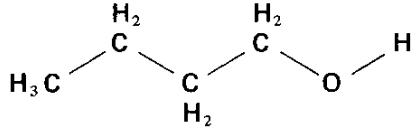


cadeia normal

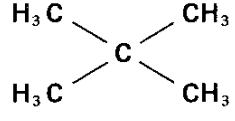


cadeia ramificada

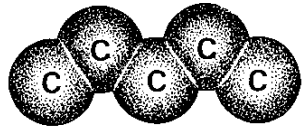
Vejamos outros exemplos:



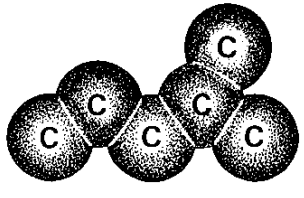
cadeia normal



cadeia ramificada



cadeia normal



cadeia ramificada

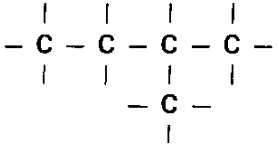
QUANTO À SATURAÇÃO

Se numa cadeia orgânica, qualquer carbono tiver *hibridação* sp^3, dizemos que a *cadeia é saturada.*

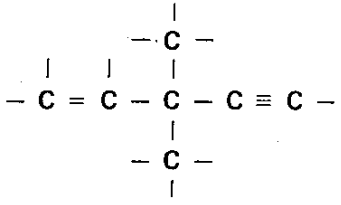
Isto significa que *todos* os átomos de carbono presentes possuem apenas *simples ligações.*

Se aparecer carbono com *dupla* ou *tripla* ligação, dizemos que a cadeia é *insaturada*, pois esta cadeia é capaz de aceitar mais átomos.

Exemplos:



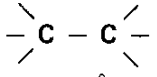
cadeia saturada



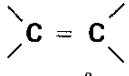
cadeia insaturada

Atualmente as insaturações são determinadas por processos espectrográficos. Em linhas gerais, quando existem duplas ou triplas ligações existem elétrons em orbitais diferentes (orbitais π) resultando distâncias internucleares diferentes.

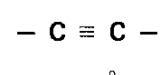
Os valores aproximados dessas distâncias são:



1,54 Å

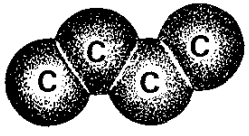


1,33 Å

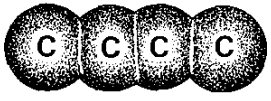


1,20 Å

A disposição espacial dos átomos de carbono também é um aspecto de diferenciação entre cadeias saturadas e insaturadas.



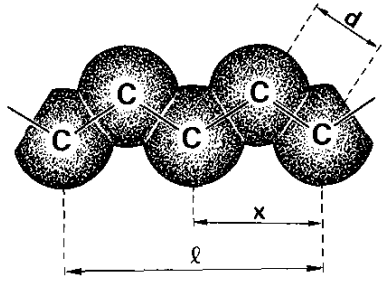
molécula angular
(saturada)



molécula linear
(insaturada)

Sempre que existem 4 átomos de carbono e a tripla está no meio, esses 4 átomos constituem uma estrutura linear.

COMPRIMENTO DE UMA CADEIA SATURADA



As cadeias abertas saturadas desenvolvem-se no espaço em zig-zag.

O comprimento da cadeia acima é ℓ. Por sua vez ℓ é igual a $2x$. A distância x é maior que d.

Diremos então,

- d → distância internuclear entre 2 átomos de carbono consecutivos.
- x → distância entre os núcleos das extremidades de 3 átomos de carbono consecutivos.
- ℓ → tamanho da cadeia.

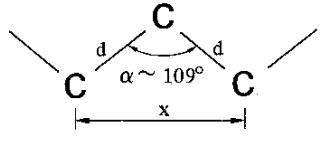
O valor de x é relativamente fácil de calcular uma vez conhecido d e o ângulo das valências do C ($\sim 109°$).

Pela trigonometria:

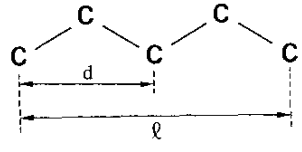
$$x = \sqrt{d^2 + d^2 - 2 \cdot d \cdot d \cdot \cos(109°)}$$

sendo $d \cong 1{,}54$ Å.

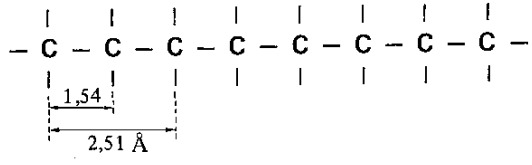
Teremos o valor de $x \cong 2{,}51$ Å.



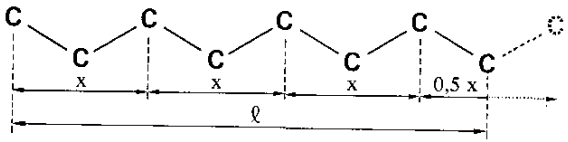
Então, o comprimento da cadeia é: $\ell = 2d = 2 \times 2{,}51$ Å $= 5{,}02$ Å



Exemplo: Calcular o comprimento da cadeia abaixo



Para resolver o problema vamos colocar os átomos de carbono numa disposição real.

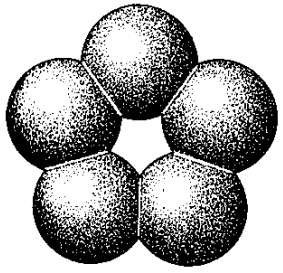


Temos $\ell = 3{,}5x = 3{,}5 \times 2{,}51 = 8{,}785$ Å.

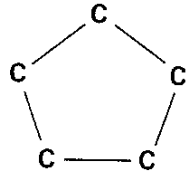
CADEIAS FECHADAS OU CÍCLICAS

Os átomos de carbono são capazes de constituir uma cadeia onde não se distingue átomo terminal; trata-se de uma cadeia cíclica também denominado anel carbônico.

Exemplo: Seja a molécula abaixo



Cuja representação estrutural plana é:



Repare que não existe átomo inicial ou final na cadeia. São todos átomos de carbono secundário equivalentes.

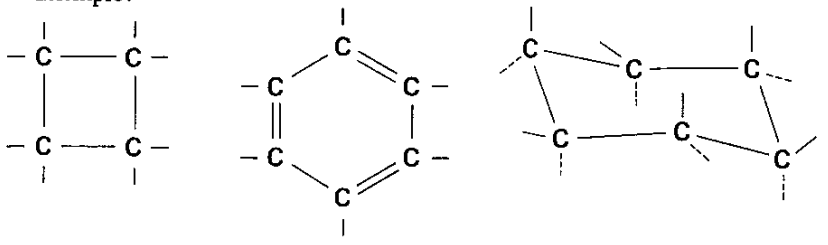
As cadeias cíclicas podem ser classificadas conforme determinados critérios:

QUANTO À NATUREZA DOS ÁTOMOS

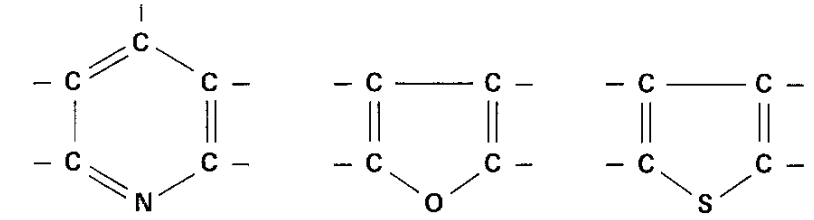
Num critério análogo ao das cadeias abertas temos as *homocíclicas* e as *heterocíclicas.*

As homocíclicas são as cadeias fechadas contendo apenas átomos de carbono. Se aparecer outro elemento na cadeia cíclica teremos uma cadeia heterocíclica.

Exemplo:



cadeias homocíclicas



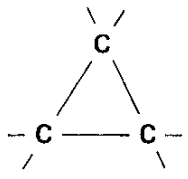
cadeias heterocíclicas

QUANTO À SATURAÇÃO

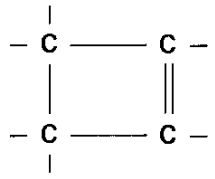
Se a cadeia cíclica tiver todos os átomos de carbono com *hibridação "sp^3"* (apenas simples ligações), dizemos que a cadeia é *saturada.*

Se ocorrer *duplas ou triplas* ligações na cadeia cíclica, ela é uma *cadeia insaturada.*

Exemplos:



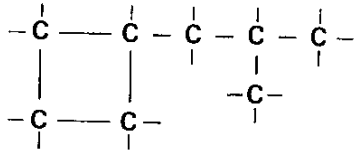
cadeia saturada



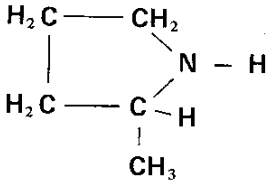
cadeia insaturada

Uma cadeia cíclica pode associar-se a uma cadeia aberta; teremos uma cadeia mista.

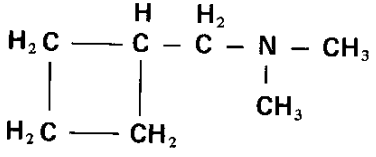
Vejamos alguns exemplos:



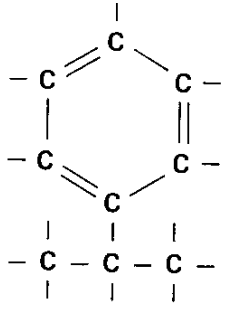
cadeia mista, homocíclica-homogênea e saturada



cadeia mista, heterocíclica e saturada



cadeia mista, heterogênea e saturada



cadeia mista, homogênea, homocíclica e insaturada.

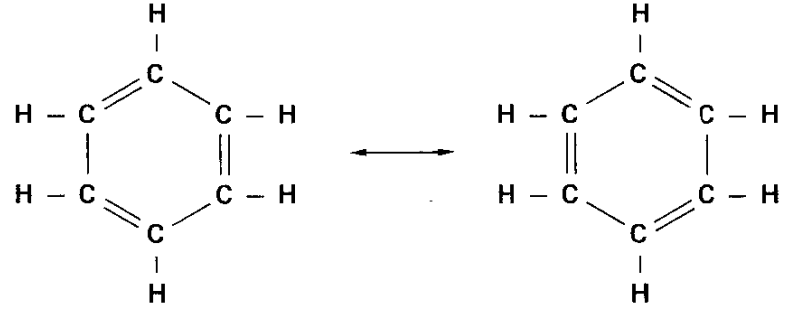
CADEIA AROMÁTICA

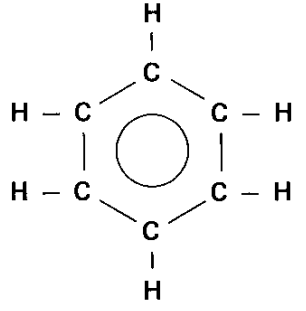
Um caso bastante importante e particular das cadeias cíclicas, é a *cadeia aromática* ou *anel aromático.*

Em primeiro lugar vamos examinar o composto chamado *BENZENO.* Trata-se de líquido incolor, de fórmula C_6H_6 cuja estrutura foi estudada no capítulo 4 do livro 2 (Atomística).

Os átomos de carbono tem hibridação "sp^2", mas ocorre ressonância das duplas ligações.

Existem duas estruturas possíveis teoricamente. Segundo Linus Pauling a estrutura real é o híbrido das duas cujas representações estão abaixo:

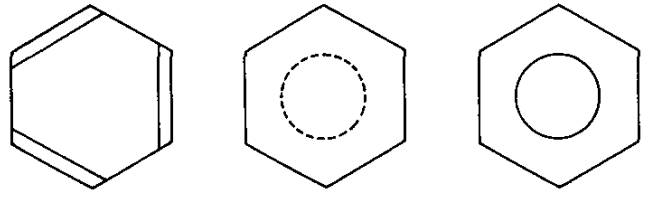




Representação da estrutura híbrida

Foi o químico Kekulé quem propôs a estrutura cíclica para o benzeno, com duplas e simples ligações alternando.

Atualmente, as principais formas de representar o benzeno é:



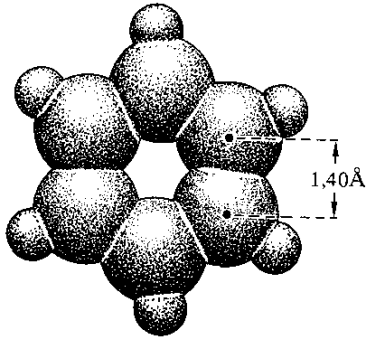
No benzeno, a característica fundamental é a deslocalização do orbital π, ou seja, os orbitais π não são fixos entre 2 átomos de carbono.

A distância interatômica entre 2 carbonos consecutivos é intermediária entre aquelas de uma simples ligação e de uma dupla ligação fixa.

		distância
C — C	(simples ligação)	1,54 Å
C ═══	(no benzeno)	1,40 Å
C ═ C	(na dupla fixa)	1,33 Å

Resumindo:

O benzeno possui 6 átomos de carbono constituindo uma cadeia cíclica com os núcleos coplanares. A distância entre 2 carbonos consecutivos é sempre a mesma (1,40 Å) sendo que as ligações π estão deslocalizadas.

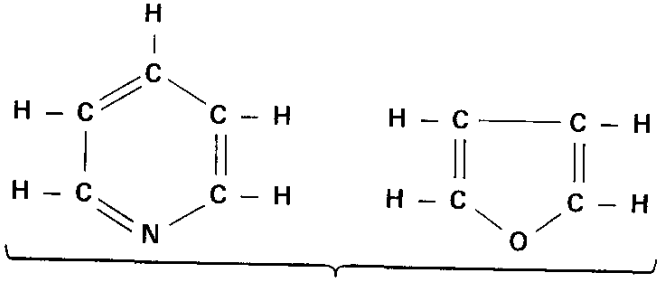


O conjunto *apenas dos átomos de carbono* é chamado *anel benzênico.*

Uma cadeia é *aromática,* quando ela é *cíclica* e ocorre o fenômeno da *ressonância das ligações* π.

É verdade que o benzeno é o patriarca dos compostos aromáticos. Existem, porém outros compostos aromáticos sem a presença do anel benzênico. Neles ocorre também o fenômeno da ressonância.

Exemplos:



compostos aromáticos

Evidentemente nestes compostos as duplas ligações são também deslocalizadas.

A ressonância das ligações π traz uma *grande estabilidade* ao composto, o que dá até a impressão da cadeia estar saturada.

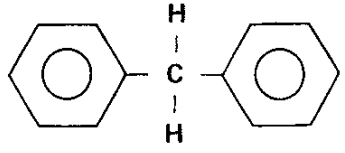
No caso do benzeno, o anel benzênico é mantido na grande maioria das reações. As duplas permanecem estáveis diferenciando-se dos compostos de duplas fixas.

Dizemos que o benzeno é um *composto insaturado* porém de *caráter saturado.*

Vimos então que uma *cadeia é aromática* quando ela é *cíclica com ressonância das ligações* π. Quando a cadeia é cíclica e *não tem anel aromático,* ela é denominada *cadeia alicíclica.* O caso mais importante de anel aromático é o do anel benzênico.

Uma cadeia carbônica pode ter mais de um núcleo benzênico; então ela é chamada dinuclear, trinuclear, etc.

Exemplo:

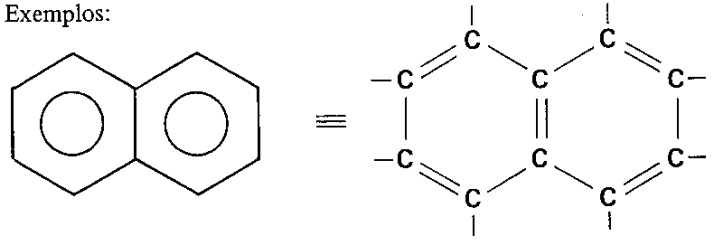


cadeia aromática dinuclear

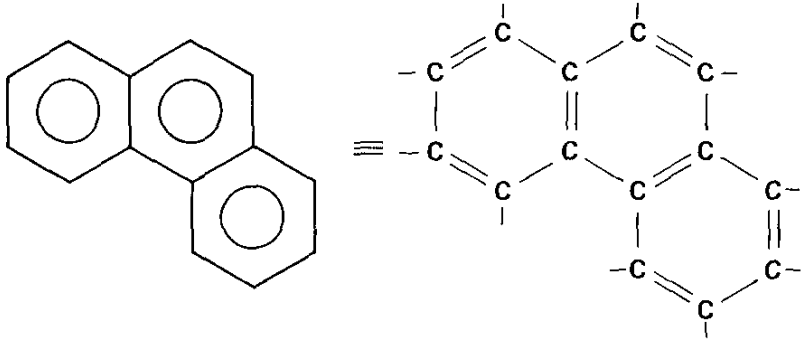
Como os núcleos benzênicos estão *nitidamente separados,* dizemos que a cadeia apresenta dois núcleos benzênicos *isolados.*

Algumas vezes os *átomos de carbono do anel benzênico são comuns aos 2 núcleos*; teremos uma cadeia aromática de *núcleos condensados.*

Exemplos:



2 anéis aromáticos



3 anéis aromáticos

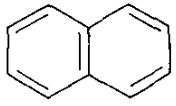
REGRA DE HÜCKEL PARA DETERMINAÇÃO DA AROMATICIDADE

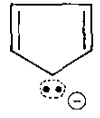
Para dizer se uma cadeia homocíclica (só com átomos de C) contendo duplas ligações é ou não *aromática* existe a regra de Hückel que é:

> "Terão caráter aromático todos os compostos homocíclicos com (4n + 2) elétrons π, sendo n um número inteiro."

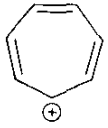
Exemplos:

a) Benzeno 6 elétrons π { $4n + 2 = 6 \therefore n = 1$

b) Naftaleno  10 elétrons π { $4n + 2 = 10 \therefore n = 2$

c) Ânion ciclopentadienil  6 elétrons π { $4n + 2 = 6 \therefore n = 1$

"conta" como se fossem π

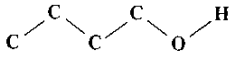
d) Íon tropílio  6 elétrons π { $4n + 2 = 6 \therefore n = 1$

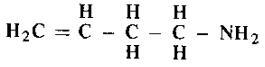
QUADRO GERAL DAS CADEIAS CARBÔNICAS

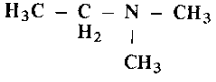
- **CADEIAS CARBÔNICAS**
  - ABERTAS ou ACÍCLICAS
    - 1) Quanto à natureza: homogêneas; heterogêneas
    - 2) Quanto à disposição: normais; ramificadas
    - 3) Quanto à saturação: saturadas; insaturadas
  - FECHADAS ou CÍCLICAS
    - Alicíclicas
      - 1) Quanto à natureza: homocíclicas; heterocíclicas
      - 2) Quanto à saturação: saturadas; insaturadas
    - Aromáticas
      - mononucleares
      - polinucleares: núcleos isolados; núcleos condensados

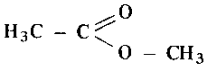
EXERCÍCIOS E TESTES

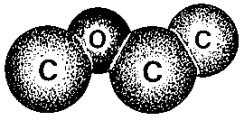
Dizer se a cadeia é homogênea ou heterogênea.

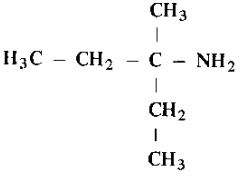
9) 

10) 

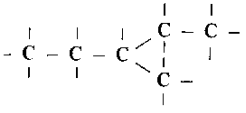
11) 

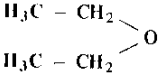
12) 

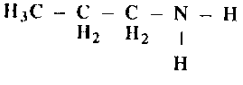
13) 

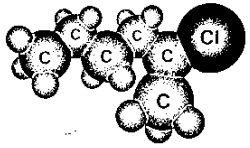
14) 

Dizer se a cadeia é normal ou ramificada.

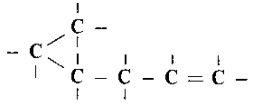
15) 

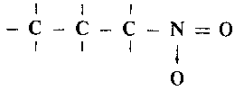
16) 

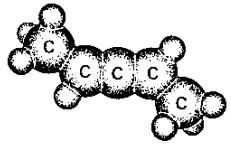
17) 

18) 

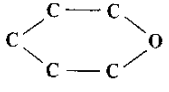
Dizer se a cadeia é saturada ou insaturada.

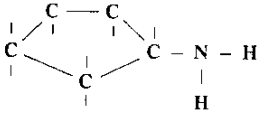
19) 

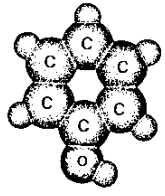
20) 

21) 

Dizer se a cadeia é homocíclica ou heterocíclica.

22) 

23) 

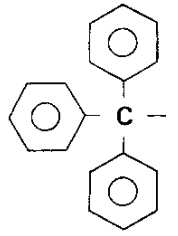
24) 

RADICAIS ORGÂNICOS

Chama-se radical o agrupamento de átomos que mantém-se inalterável numa reação química.

Normalmente o tempo que um radical fica livre é muito pequeno; isto ocorre enquanto ele está passando de um composto para o outro.

No entanto, existem radicais orgânicos muito estáveis como o trifenil metil.



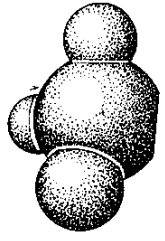
trifenil metil

Vejamos os principais radicais monovalentes, bivalentes e trivalentes.

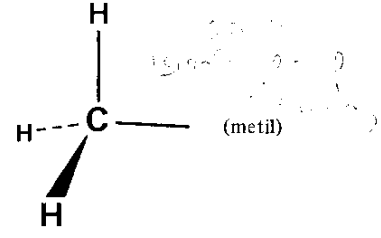
RADICAIS MONOVALENTES

Todos os radicais monovalentes têm nomenclatura com terminação em *IL*. Os radicais derivados dos alcanos são denominados radicais *alcooil* ou *alquil* e indica-se por R–.

Do metano só podemos obter uma espécie de radical.



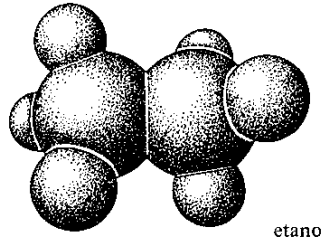
≡



(metil)

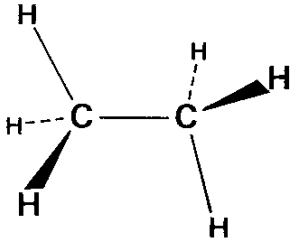
Os 4 átomos de H são equivalentes; então temos apenas um tipo de radical com a retirada de qualquer átomo de H.

Vejamos agro o radical monovalente derivado do etano:



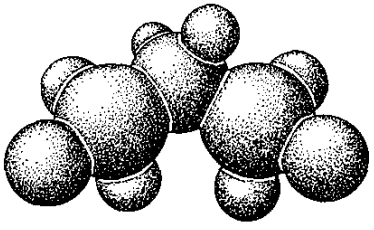
etano

No etano, os 6 átomos de H são equivalentes; a retirada de um H qualquer sempre produz o mesmo radical. Temos então apenas um radical.

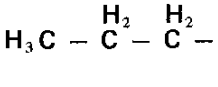


No propano já encontramos duas espécies de radicais: conforme se retira H do carbono primário ou secundário.

Na molécula você só distingue duas espécies de hidrogênios: aquêles das extremidades e os do carbono secundário.

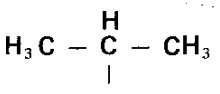


Temos então duas espécies de radicais:



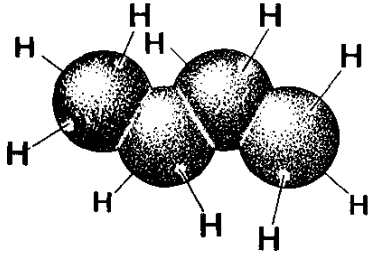
n-propil

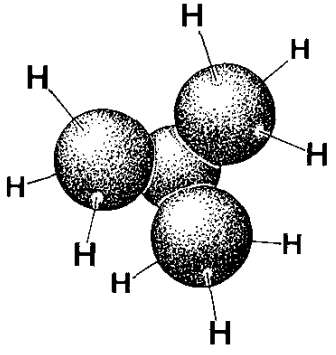
e



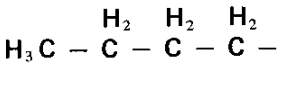
isopropil

A partir do butano o número de radicais aumenta bastante. O butano tem fórmula C_4H_{10} e temos duas estruturas:

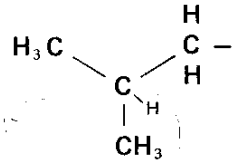




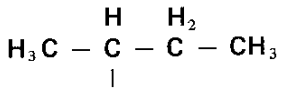
Daqui surgem 4 radicais:



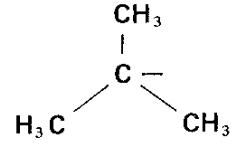
n-butil



isobutil

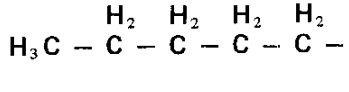


sec-butil

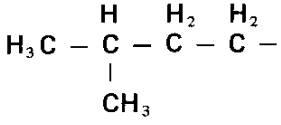


terc-butil

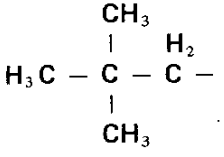
Com 5 átomos de carbono temos diversos radicais e os mais importantes são:



n-pentil



isoamil



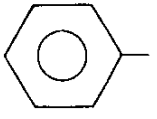
neopentil

Os radicais aromáticos possuem o anel benzênico. Se a valência livre está no anel benzênico temos um radical *ARIL* indicado por Ar–.

Do benzeno temos apenas um radical chamado fenil.

Isto porque o benzeno é também chamado feno (alemão).

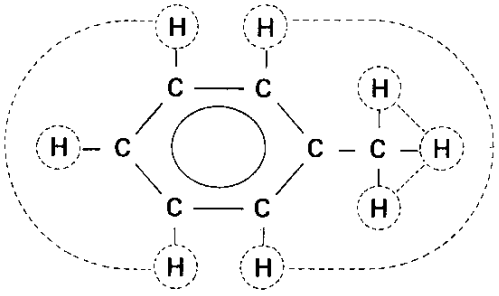
Os 6 carbonos são iguais. Retirando-se qualquer átomo de H o radical será o mesmo.



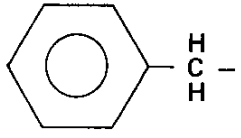
fenil

(C_6H_5-)

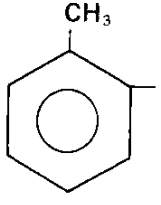
A partir do tolueno $C_6H_5 - CH_3$ temos diferentes radicais conforme a posição do *H* retirado.



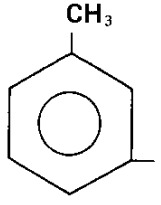
Estão ligados por pontilhados os H equivalentes. Temos então 4 radicais diferentes:



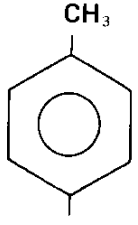
benzil



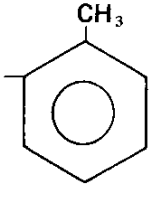
orto (o)
toluil
ou

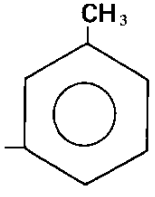


meta (m)
toluil
ou

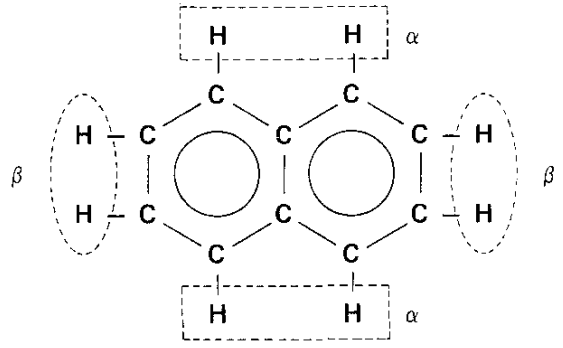


para (p)
toluil





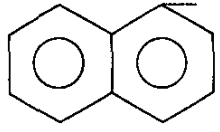
A partir do naftaleno temos 2 radicais: o α-naftil e o β-naftil.



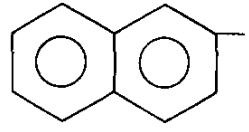
Temos 2 tipos de H (o α e o β)

O naftaleno tem fórmula $C_{10}H_8$. O radical naftil tem fórmula $C_{10}H_7$ sendo um radical do tipo Ar–.

Assim sendo temos:

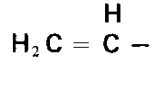


α - naftil

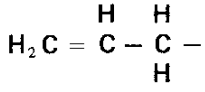


β - naftil

A partir dos alifáticos insaturados, os principais radicais monovalentes são:



vinil
(etenil)



alil
(propenil)

etinil

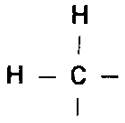
RADICAIS BIVALENTES

Temos duas espécies de radicais:

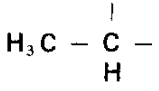
a) VALÊNCIAS LIVRES NO MESMO ÁTOMO DE C.

Neste caso a desinência será *ILIDENO*. A única exceção é para aquele derivado do metano cujo radical bivalente é chamado *metileno*.

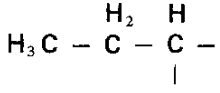
Exemplos:



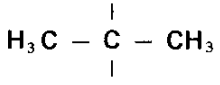
metileno



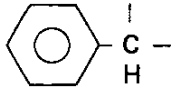
etilideno



propilideno



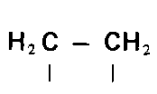
isopropilideno



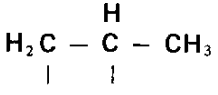
benzilideno

b) VALÊNCIAS LIVRES EM ÁTOMOS DE C DIFERENTES

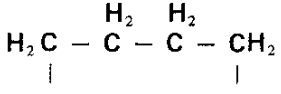
Agora precisamos numerar as valências livres. A desinência será *ILENO.*



etileno

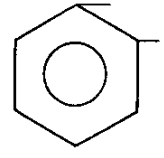


propileno 1.2

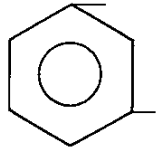


butileno 1.4

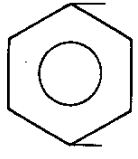
No caso dos aromáticos temos que indicar as posições relativas orto, meta ou para.



o - fenileno



m - fenileno



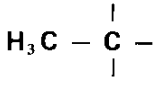
p - fenileno

C_6H_4

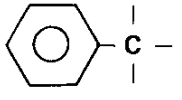
RADICAIS TRIVALENTES

Somente há interesse em falar de alguns principais.

Com as 3 valências livres no mesmo átomo de C temos a desinência *ILIDINO* ou *ENILO.*



etilidino ou etenilo



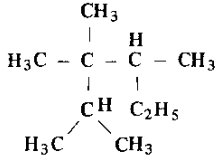
benzilidino ou benzenilo

EXERCÍCIOS E TESTES

25) Quais os radicais monovalentes que podemos obter do propano cuja fórmula é:

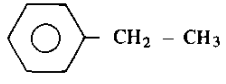
$H_3C - CH_2 - CH_3$

26) No seguinte composto:

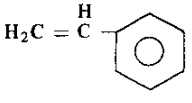


Dizer os nomes dos 4 radicais ligados ao carbono quaternário.

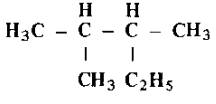
Nas questões 27 a 32 coloque o nome do radical ligado ao radical mencionado.

27) 

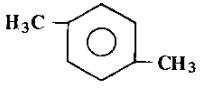
metil + ...

28) 

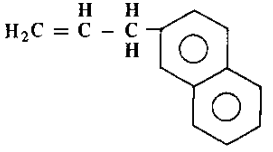
vinil + ...

29) 

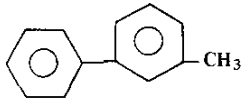
isopropil + ...

30) 

metil + ...

31) 

alil + ...

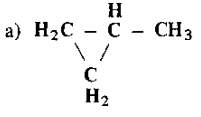
32) 

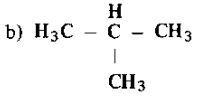
. . . . . toluil + ...

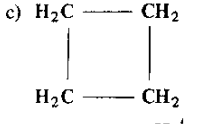
33) Com a mesma fórmula do ciclopropil temos o radical alifático monovalente que é:

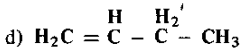
a) isopropil
b) vinil
c) n-propil
d) terc-propil
e) alil

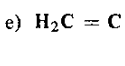
34) O radical metileno ligado ao propileno 1.2 produz um composto cuja fórmula é:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

Capítulo 2

FUNÇÕES ORGÂNICAS

HIDROCARBONETOS
DERIVADOS HALOGENADOS
FUNÇÕES OXIGENADAS
- Álcoois
- Fenóis
- Enóis
- Aldeídos
- Cetonas
- Ácidos carboxílicos
- Ésteres
- Éteres
- Anidridos de ácidos
- Cloretos de ácidos
- Aminas
- Amidas
- Nitrilas e Isonitrilas
- Iminas e Imidas

FUNÇÕES SULFURADAS
COMPOSTOS ORGANO-METÁLICOS
FUNÇÕES MISTAS
NITRO-DERIVADOS
DERIVADOS SULFÔNICOS
SÉRIE HOMÓLOGA, ISÓLOGA E HETERÓLOGA
EXERCÍCIOS

FUNÇÕES ORGÂNICAS

Vimos no livro 1 de Química Geral o estudo das 4 principais funções inorgânicas: ÁCIDOS, BASES, SAIS e ÓXIDOS.

Os compostos de cada função têm propriedades químicas comuns.

Na química orgânica temos também diversos grupos de compostos que apresentam propriedades químicas comuns; esses grupos constituem as funções orgânicas.

Neste capítulo estudaremos muitas dessas funções; aqui apenas vamos fazer o reconhecimento e talvez citar determinadas particularidades marcantes em cada função; o estudo mais detalhado seguirá nos capítulos adiante.

HIDROCARBONETOS

São compostos constituídos apenas de carbono e hidrogênio.

Sua fórmula geral é $\boxed{C_xH_y}$

Os principais subgrupos dos hidrocarbonetos são classificados de acordo com o tipo das cadeias carbônicas.

Para os *hidrocarbonetos alifáticos* (de cadeia aberta) temos:

a) com cadeia saturada	→	**ALCANOS**	→	C_nH_{2n+2}
b) com 1 dupla ligação	→	**ALCENOS**	→	C_nH_{2n}
c) com 1 tripla ligação	→	**ALCINOS**	→	C_nH_{2n-2}
d) com 2 duplas ligações	→	**ALCADIENOS**	→	C_nH_{2n-2}

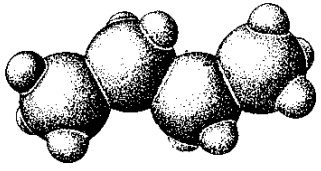
Para os hidrocarbonetos de *cadeia cíclica* (fechada) temos:

a) com cadeia saturada	→	**CICLANOS**	→	C_nH_{2n}
b) com uma dupla na cadeia cíclica	→	**CICLENOS**	→	C_nH_{2n-2}
c) com núcleo benzênico	→	**AROMÁTICOS**	→	———

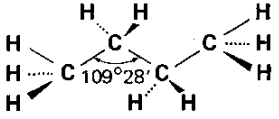
Quando um hidrocarboneto aromático tiver *apenas 1 núcleo* benzênico e todos os *radicais forem saturados* temos um *hidrocarboneto benzênico* — sua fórmula geral é C_nH_{2n-6}.

A seguir temos alguns exemplos utilizando fórmulas ou desenhando modelos:

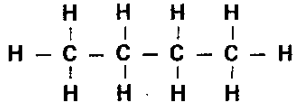
ALCANO



(n-butano)

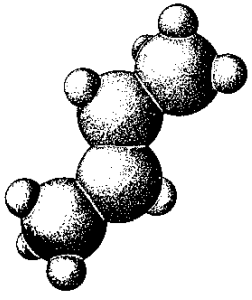


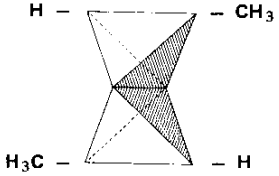
ou



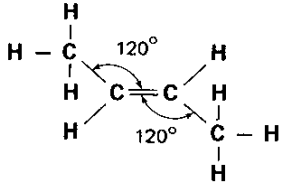
ou $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$

ALCENO

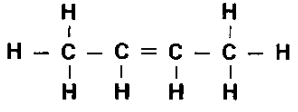




(buteno - 2)

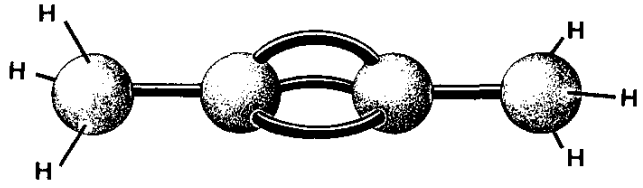


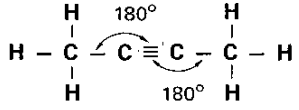
ou



ou $H_3C - CH = CH - CH_3$

ALCINO

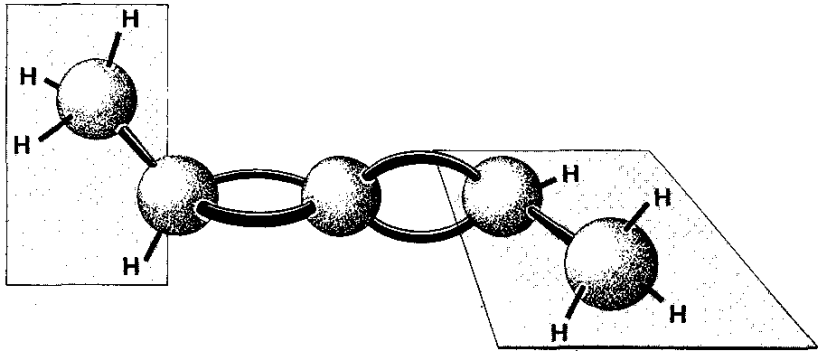


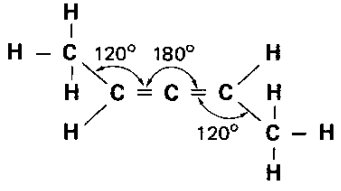


ou $H_3C - C \equiv C - CH_3$

(butino-2)

ALCADIENO

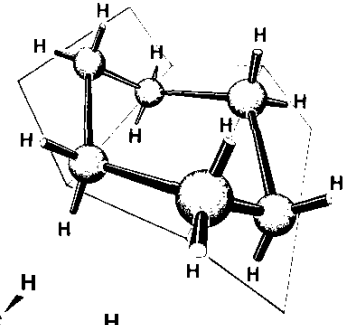


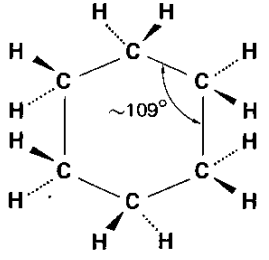


ou $H_3C - CH = C = CH - CH_3$

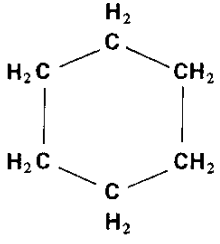
(pentadieno - 2, 3)

CICLANO



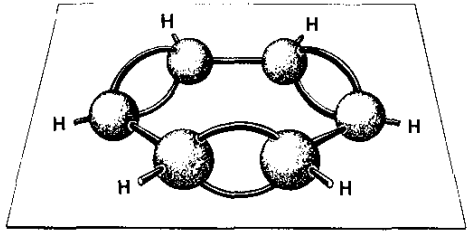


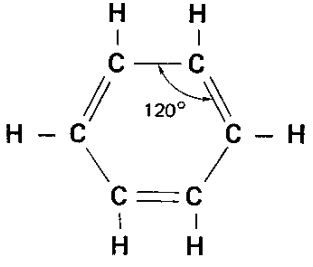
ou



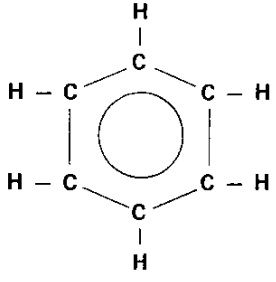
(ciclohexano)

AROMÁTICO

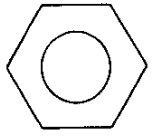




ou



ou



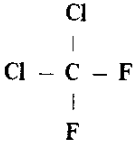
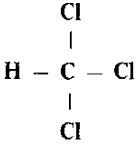
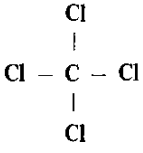
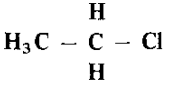
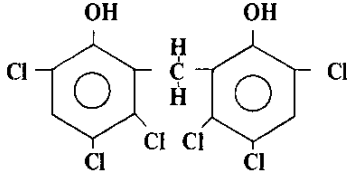
DERIVADOS HALOGENADOS

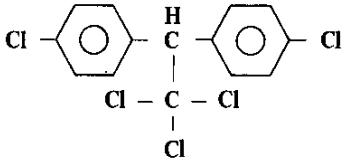
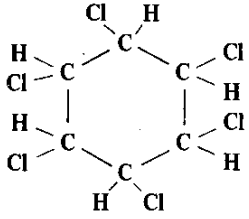
São compostos derivados dos hidrocarbonetos pela substituição de um ou mais hidrogênios por halogênios X (X = F, Cl, Br ou I).

A fórmula geral dos monohalogenados é:

R – X	ou	Ar – X

Vejamos alguns compostos importantes.

	nome		aplicação
	dicloro - difluor – metano (freon 1, 2)	⟶	gás de refrigeração em geladeiras
	triclorometano (clorofórmio)	⟶	solvente e anestésico
	tetraclorometano	⟶	solvente
	cloreto de etila	⟶	anestésico e líquido de "lança perfume" do antigo carnaval
	hexaclorofeno	⟶	germicida

nome	aplicação
 dicloro - difenil – tricloroetano D.D.T.	→ inseticida
 1, 2, 3, 4, 5, 6 hexacloro - ciclohexano ou Benzeno - Hexa - Clorado (B.H.C.)	→ inseticida

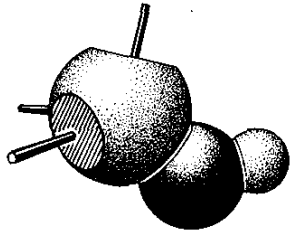
FUNÇÕES OXIGENADAS

ÁLCOOIS

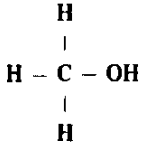
São compostos derivados de hidrocarbonetos pela *substituição* de um ou mais *–H de carbono saturado* por –OH.

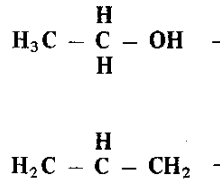
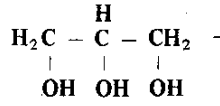
A fórmula geral dos monoálcoois é

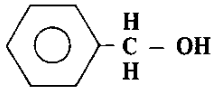
R – OH



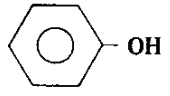
– C – O – H

nome	emprego
 metanol ou álcool metílico	→ – preparação do formol – resfriamento de cabeçotes de motores de avião

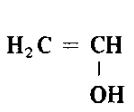
nome	emprego
 etanol ou álcool etílico	→ – bebidas alcoólicas – combustível – solvente, etc.
 propanotriol ou glicerina	→ – cosméticos – dinamite



álcool aromático
(álcool benzílico)



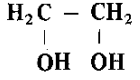
não é álcool



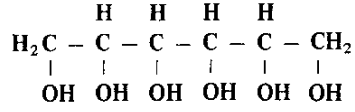
não é álcool

Os *álcoois podem ser classificados* em:

a) *Quanto ao número de –OH*: monoálcool, diálcool, triálcool e poliálcool.

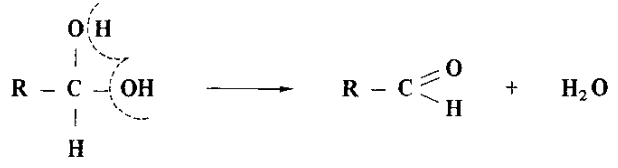


(glicol)
diálcool ou diol



hexanohexol (sorbitol)
é um hexol

Dois –OH não podem ficar no mesmo átomo de carbono; o composto irá perder uma molécula de água.

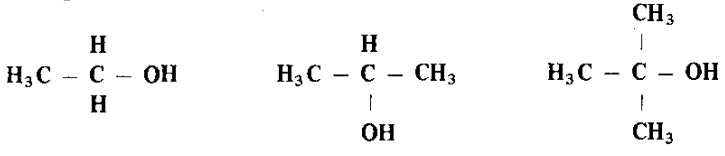


Então, cada átomo de carbono só admite no máximo um –OH.

b) *Quanto à posição do –OH:*

Conforme o –OH esteja em carbono primário, secundário ou terciário, teremos *álcoois primário, secundário* e *terciário* respectivamente.

Exemplos:



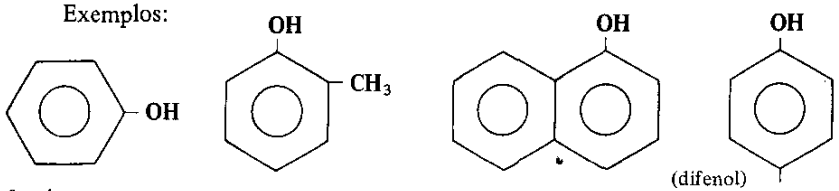
(etanol) álcool primário — (isopropanol) álcool secundário — (terc-butanol) álcool terciário

FENÓIS

São compostos derivados de hidrocarbonetos aromáticos pela substituição do *–H ligado ao anel benzênico* por *–OH.*

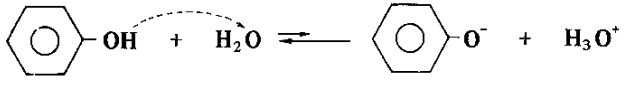
A fórmula geral é **Ar – OH**

Exemplos:

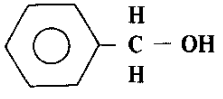


fenol ou ácido fênico — o-cresol — α-naftol — (difenol)

Os fenóis possuem caráter ácido muito fraco. Os fenóis são capazes de dissociar muito fracamente na água.



Observação: Se o *–OH não estiver ligado* diretamente ao *anel benzênico não será fenol.*



é **álcool** e não um fenol

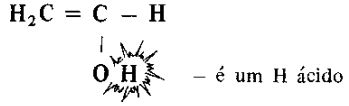
ENÓIS

São compostos derivados de hidrocarbonetos insaturados substituindo o *–H de um carbono de dupla ligação* (não pertencente a anel benzênico) *por –OH.*

etenol (álcool vinílico) — propenol - 2

As moléculas de enol transformam-se facilmente em aldeídos ou cetonas como veremos no estudo da tautomeria.

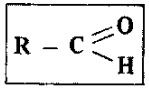
Os enóis também possuem ligeiro caráter ácido.

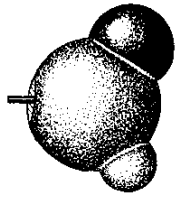


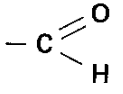
– é um H ácido

ALDEÍDOS

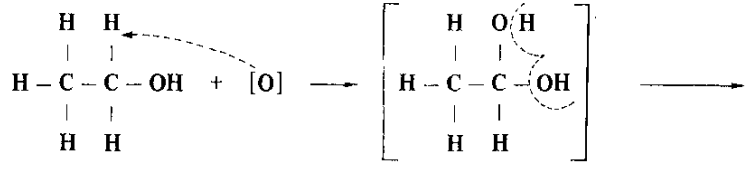
São compostos resultantes da *oxidação parcial* ou *desidrogenação* de álcoois primários.

Sua fórmula geral é 

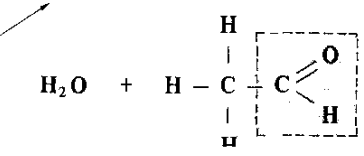




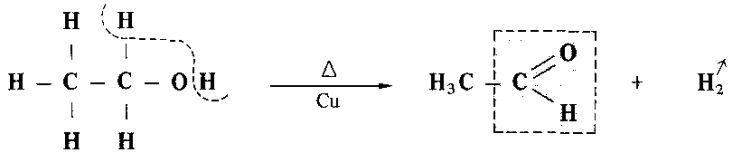
Nas oxidações utiliza-se $KMnO_4/H_2SO_4$ ou $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ que liberta [O].



Repare que 2 hidroxilas no mesmo C torna o composto instável e perde-se H_2O.

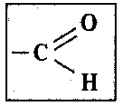


Pode-se realizar uma desidrogenação utilizando-se cobre como catalisador.



(aldeído acético)

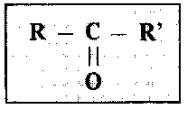
O radical característico dos aldeídos é a aldoxila ou formila

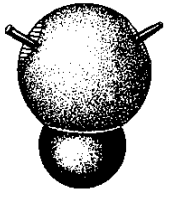


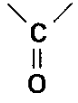
CETONAS

São compostos resultantes da oxidação parcial ou desidrogenação de álcoois secundários.

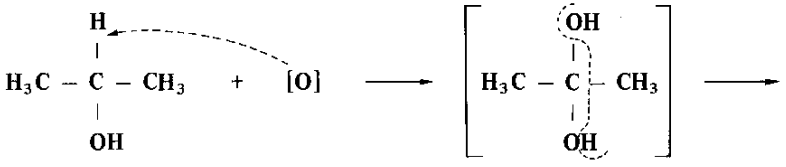
A fórmula geral das cetonas é





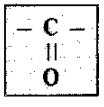


Podem-se utilizar os mesmos oxidantes empregados na obtenção dos aldeídos.

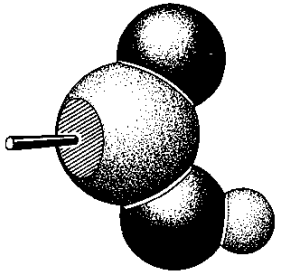


acetona

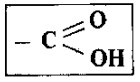
O radical característico é a carbonila



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

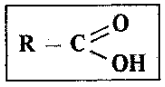


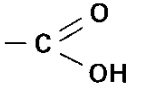
São compostos orgânicos que apresentam o radical carboxila



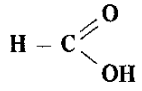
Geralmente esses compostos resultam da oxidação enérgica de hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, etc.

A fórmula geral dos carboxilácidos é:

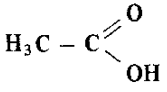




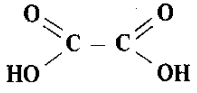
Vejamos alguns ácidos carboxílicos importantes – eles têm nomes particulares.



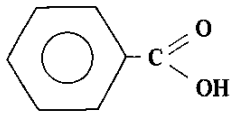
ác. fórmico



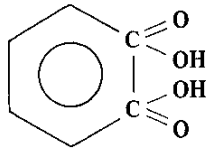
ác. acético



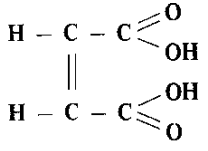
ác. oxálico



ác. benzóico

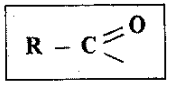


ác. orto-ftálico



ác. malcico

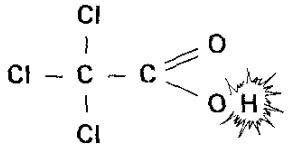
Retirando-se o –OH do ácido carboxílico temos o radical ACILA



Os ácidos orgânicos são muito fracos. Isto quer dizer que o grau de dissociação iônica α é muito baixo. Em geral é menor que 1%.

No entanto podem existir ácidos fortes. Desde que haja muitos radicais eletronegativos induzindo efeitos na carboxila, o ácido torna-se forte.

Exemplo:



facilmente ionizável

ácido tricloro acético ($\alpha = 90\%$)

Os ácidos orgânicos reagem com as bases inorgânicas e formam os sais orgânicos.

sal orgânico

Os sais orgânicos são iônicos. No entanto reparem que a ligação iônica é entre o *oxigênio* e o *sódio* no exemplo acima.

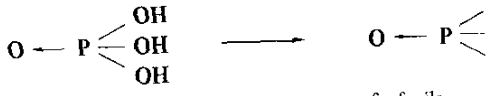
RADICAIS DERIVADOS DOS ÁCIDOS

Quando os ácidos perdem todos –OH, o radical passa a receber a desinência *ILA*.

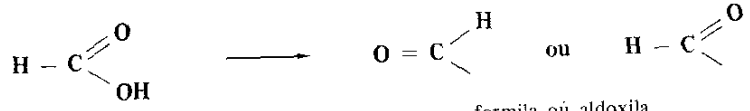
ac. acético — acetila

ac. carbônico — carbonila

ac. sulfúrico — sulfurila

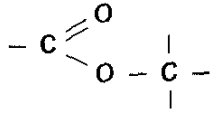


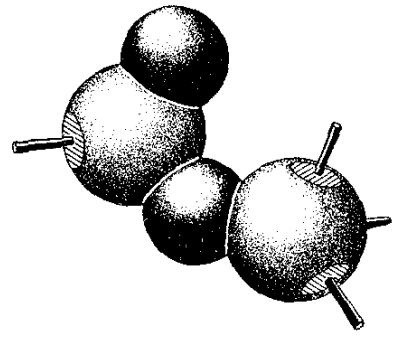
ac. fosfórico — fosforila



ac. fórmico — formila ou aldoxila

ÉSTERES

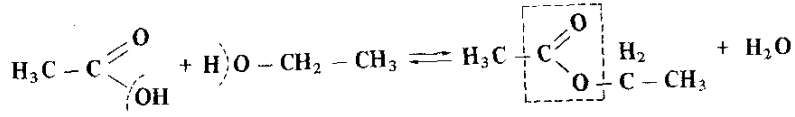




São compostos resultantes da reação de um álcool com um ácido orgânico ou inorgânico.

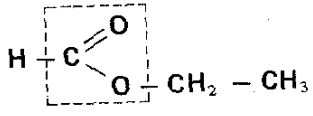
Muitos ésteres possuem odor agradável. Muitos perfumes são ésteres.

Vejamos abaixo a reação de esterificação:

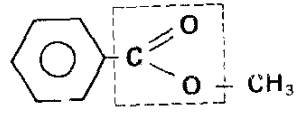


Esta reação tem duas características: é *lenta* e *reversível*.

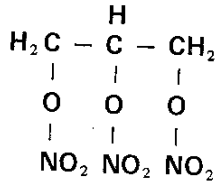
Eis alguns exemplos de ésteres.



formiato de etila

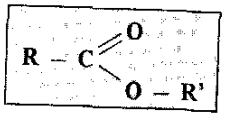


benzoato de metila

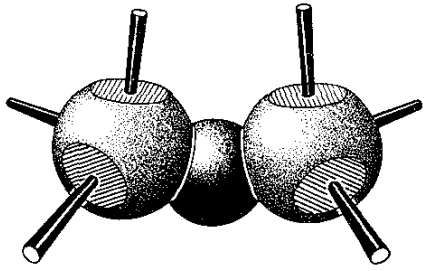


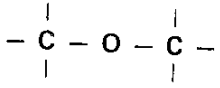
trinitrato de glicerila
(nitroglicerina)
é um éster inorgânico

A fórmula geral dos ésteres orgânicos é:

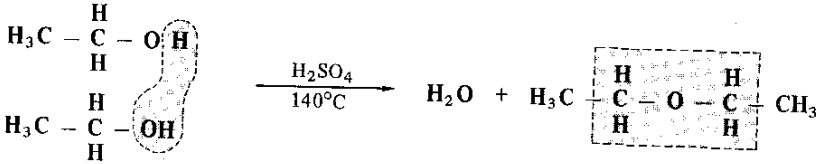


ÉTERES



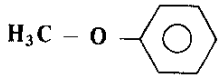


São compostos resultantes da desidratação de álcoois com condensação das moléculas.

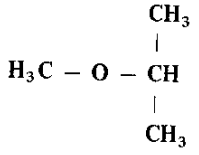


éter comum ou éter sulfúrico

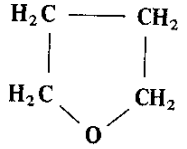
Vejamos alguns éteres:



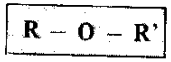
(metoxi-benzeno)
éter aromático



(2 metoxi – propano)
éter alifático

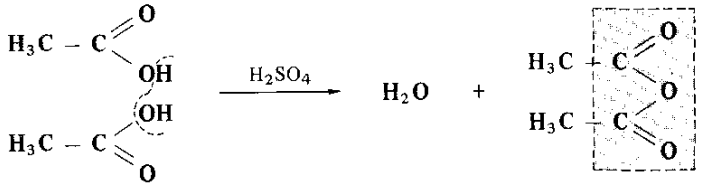


(óxido de butileno 1, 2)
éter cíclico

A fórmula geral dos éteres é 

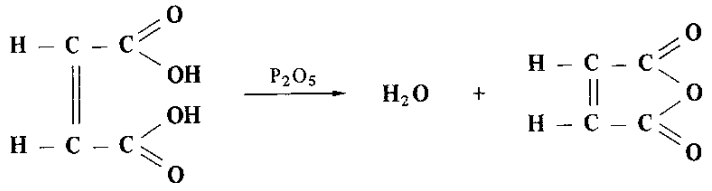
ANIDRIDOS DE ÁCIDOS

São compostos resultantes da desidratação de ácidos carboxílicos.



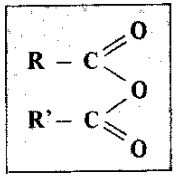
ac. acético — anidrido acético

Às vezes as carboxilas são da mesma molécula e aí produz-se um anidrido cíclico.



ac. maleico — anidrido maleico

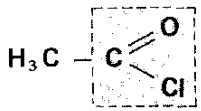
A fórmula geral dos anidridos de ácido é:



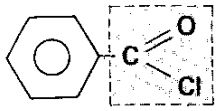
CLORETOS DE ÁCIDO

São compostos derivados de ácidos carboxílicos, pela substituição do –OH da carboxila por –Cl.

Exemplos:

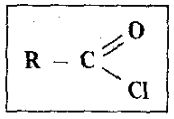


cloreto de acetila



cloreto de benzoila

A fórmula geral dos cloretos de ácidos é:

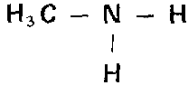


AMINAS

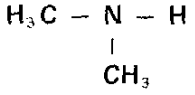
São compostos derivados do NH_3 pela substituição de um ou mais H por radical alcoíla ou arila.

As aminas de baixo peso molecular são compostos de odor desagradável; por exemplo, libertam-se na putrefação de peixes.

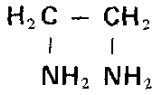
Exemplos:



metilamina



dimetilamina



etilenodiamina

As aminas podem ser classificadas em:

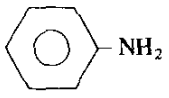
a) Quando ao *número de H substituídos no NH_3*

primárias $R - NH_2$

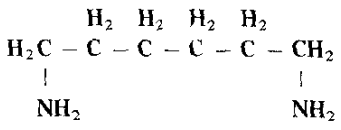
secundárias $R - \underset{H}{N} - R'$

terciárias $R - \underset{R''}{\overset{|}{N}} - R'$

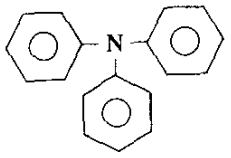
b) Quanto ao *número de grupos amino*: monoamina, diamina, triamina ou poliamina.



anilina
(monoamina primária)

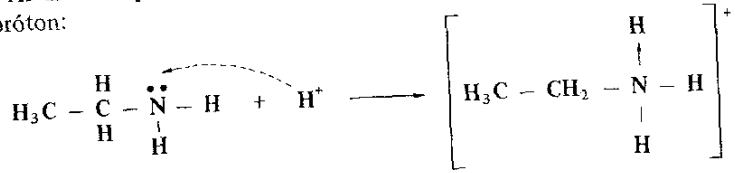


1, 6 - diamino – hexano (hexametilenodiamina)
(diamina primária)



trifenilamina
(monoamina terciária)

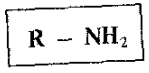
As aminas apresentam caráter básico. O átomo de nitrogênio pode receber um próton:



Base de Brönsted

cátion etil - amôneo

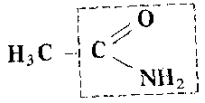
A fórmula geral das aminas primárias é:



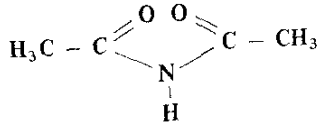
AMIDAS

Chamam-se amidas, os compostos derivados do NH_3 pela substituição de um ou mais H por radical *ACILA*.

Exemplos:



acetamida

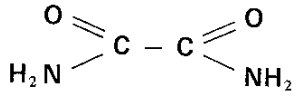


diacetamida

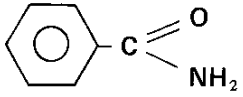
As amidas classificam-se como as aminas:

AMIDAS
- a) Quanto ao número de H substituídos
  - primária
  - secundária
  - terciária
- b) Quanto ao número de N
  - monoamida
  - diamida
  - poliamida

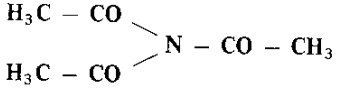
Exemplos:



oxalodiamida
(diamida primária)

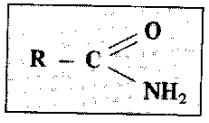


benzamida
(monoamida primária)



triacetamida
(monoamida terciária)

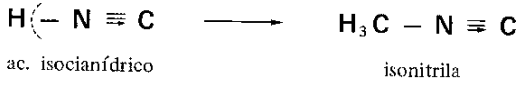
A fórmula geral das amidas primárias é:



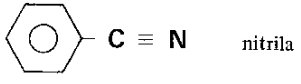
NITRILAS E ISONITRILAS

São compostos derivados dos ácidos cianídrico e isocianídrico pela substituição do H por radical alcoil ou aril.

ácido cianídrico — nitrila

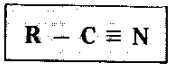


ac. isocianídrico — isonitrila

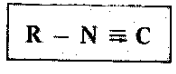


nitrila

As fórmulas gerais são:



nitrila

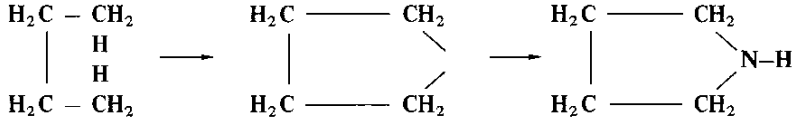


isonitrila

IMINAS E IMIDAS

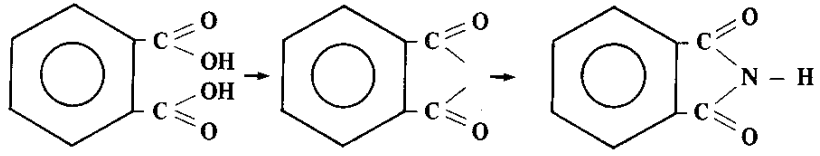
São compostos derivados do NH_3 pela substituição de 2 átomos de H por um radical bivalente.

Se o radical for alcooileno – derivado de hidrocarboneto pela retirada de dois H de C diferentes – teremos uma *imina.* Exemplo:



butano — butileno 1, 4 — imina

Se o radical for derivado de ácido carboxílico – diacila – então teremos uma imida.



ácido dicarboxílico (o-ftálico) — radical diacila — imida

FUNÇÕES SULFURADAS

Nos compostos orgânicos *o átomo de oxigênio* pode ser substituído por *enxôfre* – surgem os *tio-compostos* ou *funções sulfuradas.*

Basta colocar o prefixo *TIO* e teremos o nome da função correspondente.

álcool — tio-álcool

éter — tio-éter

fenol — tio-fenol

cetona — tio-cetona

COMPOSTOS ORGANO-METÁLICOS

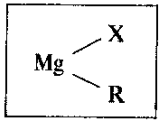
São compostos que apresentam metal diretamente ligado ao carbono nos compostos orgânicos.

Vejamos alguns dos mais importantes.

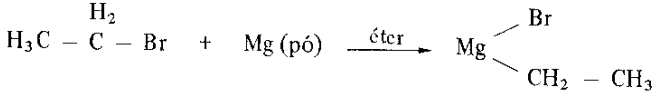
a) COMPOSTOS DE GRIGNARD

São compostos que possuem magnésio, um átomo de halogênio (X = Cl, Br ou I) e um radical alcoil ou aril.

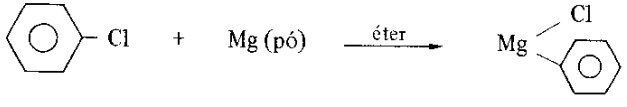
Fórmula geral



Os compostos de Grignard são obtidos facilmente pela reação de um *derivado halogenado* com *magnésio em pó*, utilizando *éter como solvente*. Não se deve utilizar água, pois o composto de Grignard hidrolisa-se facilmente.



brometo de etil magnésio

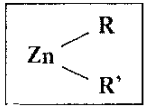


cloreto de fenil magnésio

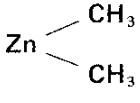
b) COMPOSTOS DE FRANKLAND

Estes compostos possuem o metal zinco na molécula.

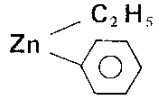
A fórmula geral é



Exemplos:



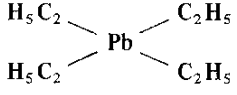
dimetil zinco



etil - fenil - zinco

c) COMPOSTOS PLÚMBICOS

Dos compostos plúmbicos, aqueles que possuem *chumbo* na molécula, o mais importante é o tetraetil-chumbo.



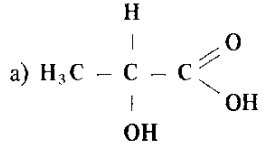
tetraetil - chumbo
ou
chumbo - tetraetila

O chumbo tetraetila é empregado como aditivo à gasolina. Pequeníssimas quantidades deste composto catalisam de modo *negativo* a detonação da mistura ar + gasolina por simples compressão. Trata-se de um anti-detonante e conseqüentemente aumenta a octanagem da gasolina.

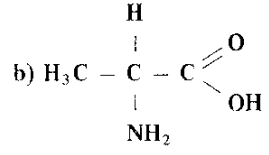
FUNÇÕES MISTAS

As funções estudadas podem aparecer conjuntamente constituindo uma função mista.

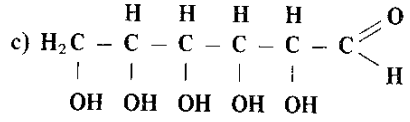
Vejamos alguns exemplos:



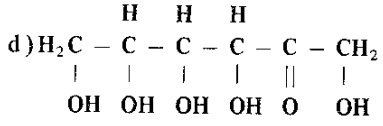
ác. lático
(álcool + ác. carboxílico)



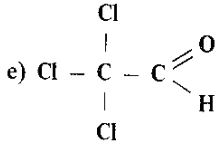
alanina
(amino - ácido)

c) 

glicose
(aldeído + poliol)

d) 

frutose
(cetona – poliol)

e) 

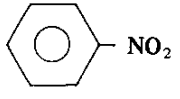
cloral
(aldeído + derivado halogenado)

NITRO-DERIVADOS

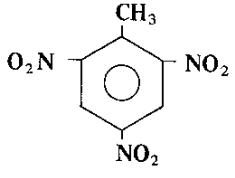
Os nitro-derivados são compostos obtidos dos hidrocarbonetos substituindo-se H por radical $-NO_2$.

Na prática efetua-se a reação do hidrocarboneto com HNO_3.

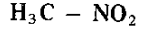
Os mais importantes são os nitroderivados aromáticos.



nitro - benzeno



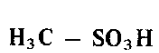
trinitrotolueno
(T.N.T.)



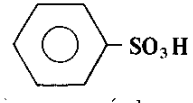
nitro - metano

DERIVADOS SULFÔNICOS

Esses compostos são obtidos pela reação dos alcanos ou aromáticos com H_2SO_4 conc. Haverá a substituição do H por radical sulfônico $-SO_3H$, que mantêm o caráter ácido. São também chamados de ácidos sulfônicos.



ácido metil - sulfônico



ác. benzeno - sulfônico

A substituição do *H ácido* por *Na* produz o *sulfonato de sódio* que é utilizado como *detergente sintético.*

SÉRIE HOMÓLOGA

Dá-se o nome de *série homóloga* ao conjunto de compostos, *ordenados*, pertencentes à *mesma função*, de modo que a diferença entre 2 compostos consecutivos é CH_2.

Exemplos de séries homólogas:

CH_4	C_2H_4	C_6H_6	HCOOH
C_2H_6	C_3H_6	C_7H_8	$H_3C - COOH$
C_3H_8	C_4H_8	C_8H_{10}	$H_5C_2 - COOH$
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
(alcanos)	alcenos ou ciclanos	(benzênicos)	(ácidos carboxílicos)

As propriedades químicas dos compostos de uma série homóloga são semelhantes. As propriedades físicas vão variando de modo uniforme.

SÉRIE ISÓLOGA

É o nome que se dá ao conjunto de compostos, *ordenados*, com o *mesmo número de átomos de C* e pertencentes à *mesma função*, e cuja diferença entre *2 compostos consecutivos é* H_2.

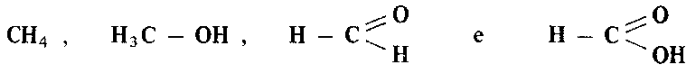
Exemplos de séries isólogas:

C_2H_6	C_4H_9Cl
C_2H_4	C_4H_7Cl
C_2H_2	C_4H_5Cl
(hidrocarbonetos)	(derivados halogenados)

SÉRIE HETERÓLOGA

É um conjunto de compostos com o *mesmo número de átomos de carbono*, porém pertencem a *funções diferentes.*

Exemplos:



(hidrocarboneto) (álcool) (aldeído) (ácido carboxílico)

QUADRO GERAL DAS FUNÇÕES ORGÂNICAS

HIDROCARBONETOS

- Cadeia aberta
  - saturada – Alcanos → C_nH_{2n+2}
  - 1 dupla – Alcenos → C_nH_{2n}
  - 2 duplas – Alcadienos → C_nH_{2n-2}
  - 1 tripla – Alcinos → C_nH_{2n-2}
- Cadeia fechada (com anel carbônico)
  - saturada – Ciclanos → C_nH_{2n}
  - 1 dupla – Ciclenos → C_nH_{2n-2}
  - com anel benzênico – Aromáticos – caso particular ↓ Benzênicos ↓ C_nH_{2n-6}

COMPOSTOS NITROGENADOS

- Aminas → R – NH_2
- Amidas → R – C(=O)NH_2
- Iminas → R = NH
- Imidas → (diacila) = NH
- Nitroderivados → R – NO_2

Compostos oxigenados (só C, H e O)

- Álcoois → R – OH
- Fenóis → Ar – OH
- Enóis → R – C(H) = C(OH) – R'
- Aldeídos → R – C(=O)H
- Cetonas → R – C(=O) – R'
- Ácidos carboxílicos → R – C(=O)OH
- Ésteres → R – C(=O)O – R'
- Anidridos de ácido → R – C(=O)O C(=O) – R'
- Éteres → R – O – R'

COMPOSTOS COM HALOGÊNIO (X)

- Derivados Halogenados → R – X ou Ar – X
- Haletos de ácido → R – C(=O)X
- Compostos de Grignard → Mg(X)R

COMPOSTOS SULFURADOS

- Derivados sulfônicos → $R - SO_3H$
- tio-álcool → $R - SH$
- tio-éter → $R - S - R'$
- tio-fenol → $Ar - SH$
- etc.

COMPOSTOS ORGANO-METÁLICOS

- Grignard → $R-Mg-X$
- Frankland → $R-Zn-R'$
- Plúmbicos → $(R)_2Pb(R)_2$

FUNÇÕES MISTAS

- Amino - ácidos → $R-CH(NH_2)-C(=O)-OH$
- Amino - álcool → $R-CH(OH)-CH_2-NH_2$
- álcool-ácido, aldeído - poliol, etc.

EXERCÍCIOS E TESTES

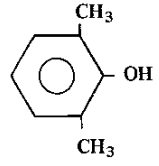
1) Escrever a fórmula geral dos alcanos, alcenos, alcinos e dos benzênicos.

2) Qual é a fórmula geral dos hidrocarbonetos alifáticos com 3 duplas na cadeia?

3) Qual é a diferença fundamental, sob o aspecto estrutural, entre um álcool e um fenol? E sob o aspecto químico diante das reações?

4) Escrever as fórmulas estruturais:
   a) do aldeído mais simples,
   b) da cetona mais simples.

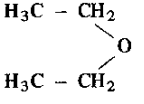
As questões 5 a 17 são de reconhecimento das funções:

5) 

6) $H_2C=CH-CH_2-OH$

7) $H_3C-C(OH)=CH_2$

8) $H_3C-C(=O)-CH_2-CH_3$

9) 

10) $H_3C-C(=O)-O-CH_2-CH_3$

11) $H_2C(OH)-CH_2-C(=O)-NH_2$

12) $H_3C-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$

13) $H_3C-C(=O)-C(=O)-CH_3$

14) $H_2C(NH_2)-CH_2-C(=O)-OH$

15) $H_3C-N(CH_3)-C_2H_5$

16) $H_3C-CH_2-C(=O)-NH_2$

17) $H_3C-Mg-Cl$

18) Substituindo-se o hidrogênio ácido de um fenol por um radical acila temos um composto cuja função é:
   a) aldeído - fenol
   b) ácido - fenol
   c) éster
   d) álcool - fenol
   e) anidrido de fenol

19) Substituindo-se um H do naftaleno por –OH e substituindo-se um H do ciclobutano por –OH temos dois compostos que pertencem respectivamente às funções:
   a) álcool e álcool
   b) álcool e fenol
   c) fenol e álcool
   d) fenol e fenol
   e) fenol e enol

20) A preparação de um composto de Grignard deve ser feita utilizando éter como solvente, e *não a água*, porque:
   a) o magnésio é insolúvel na água
   b) a reação é explosiva na água
   c) o derivado halogenado reage com a água
   d) o composto de Grignard reage com a água
   e) pode ser feita tanto na água como no éter.

Capítulo 3

ISOMERIA

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÃO
ISOMERIA PLANA
- Isomeria de cadeia
- Isomeria de posição
- Isomeria de compensação ou metameria
- Isomeria funcional
- Tautomeria

ISOMERIA ESPACIAL
- Isomeria geométrica ou cis-trans
- Isomeria óptica

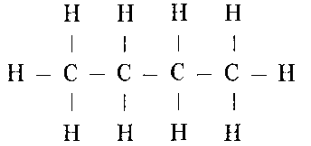
EXERCÍCIOS

ISOMERIA

DEFINIÇÃO

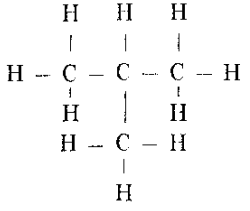
Sejam os seguintes compostos:

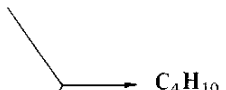
n - Butano



e

metil - propano

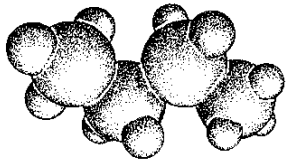


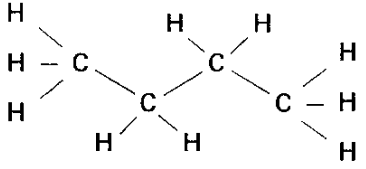


Ambos possuem a mesma fórmula molecular C_4H_{10}.

As moléculas reais teriam as seguintes estruturas segundo os modelos de Stuart:

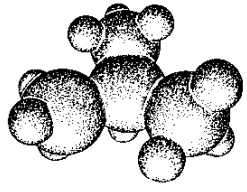
n - butano

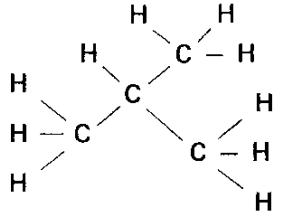




P.E. = -0,5°C

metil - propano





P.E. = -12°C

Reparem que *embora* a fórmula molecular seja *a mesma* (C_4H_{10}) as moléculas possuem *estruturas diferentes* e conseqüentemente muitas *propriedades físicas* e *químicas diferentes.*

Dizemos então que esses compostos são *ISÔMEROS.*

> **Isomeria é o fenômeno da existência de substâncias que apresentam *mesmo número de átomos de cada elemento* na molécula (mesma fórmula molecular) e no entanto possuem *propriedades diferentes* em virtude das *diferentes disposições espaciais* desses átomos na formação da molécula.**

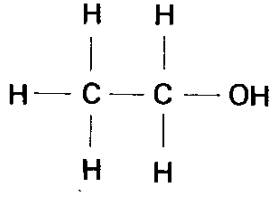
Na Química orgânica é muito freqüente o fenômeno da isomeria, *principalmente porque o carbono é tetravalente* e tem capacidade de formar *diversos tipos de cadeias carbônicas* com mesmo número de átomos de carbono.

CLASSIFICAÇÃO

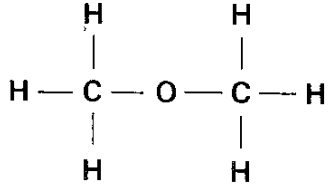
Podemos distinguir duas espécies de isomeria: *a isomeria plana* e *a isomeria espacial.*

Vimos no capítulo 1 que as moléculas constituídas de cadeias carbônicas podem ser "projetadas" e são chamadas de *fórmulas estruturais planas.*

Sejam os seguintes compostos:



etanol



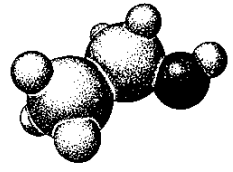
éter dimetílico

Observem que cada um deles possui 2 átomos de C, 6 átomos de H e um átomo de O. Nessas fórmulas planas (de projeção das moléculas reais) já se notam diferenças na estrutura. No *etanol* o átomo de O está ligado aos átomos de C e H; já no *éter* o O está ligado somente a átomos de C.

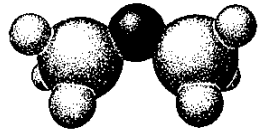
Eles são isômeros, pois possuem a mesma fórmula molecular C_2H_6O. Reparem no quadro abaixo, que eles apresentam muitas propriedades diferentes:

	etanol	éter dimetílico
Ponto de ebulição	78,5°C	-24,8°C
Densidade	0,789	0,661
Reação com sódio (Na)	sim	não
Reação com oxigênio (O_2)	não	sim

Suas moléculas reais apresentam-se assim:



etanol



éter dimetílico

Vê-se nitidamente que as moléculas apresentam os átomos em diferentes disposições. Mas esse fato já era notório na *fórmula estrutural plana.*

$H_3C - CH_2 - OH$ etanol

$H_3C - O - CH_3$ éter dimetílico

Então dizemos que eles constituem um caso de *isomeria plana.*

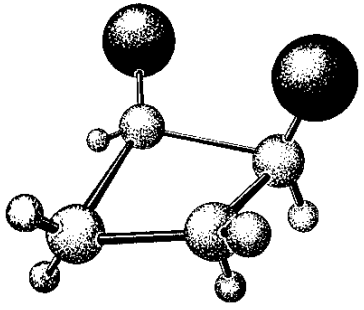
> ***Isomeria plana* é aquela onde os isômeros apresentam diferentes *fórmulas planas.***

Reparem que as fórmulas estruturais espaciais deverão ser *sempre diferentes* para que ocorra isomeria.

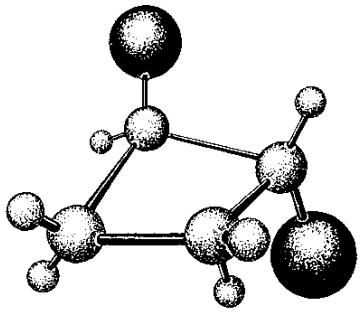
Quando essa diferença já é notada nas fórmulas planas teremos a *isomeria plana.*

Agora estudemos duas moléculas diferentes A e B de fórmulas moleculares $C_4H_6Cl_2$ com o nome 1, 2 - dicloro – ciclobutano.

Para que você visualize melhor, utilizemos o modelo "pau e bola".



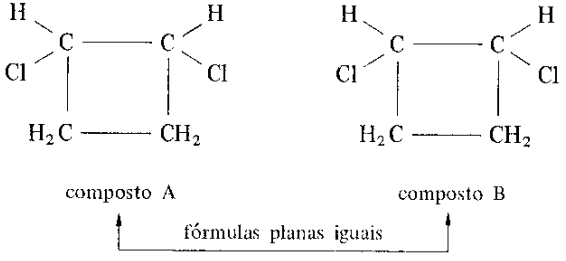
Estrutura de A



Estrutura de B

Primeiro, repare que os quadriláteros dos átomos de carbono são *quadriláteros reversos.*

Vejamos agora as fórmulas planas dos compostos A e B.



Observe que suas fórmulas planas são iguais, pois no *mesmo carbono* permite-se aos radicais a *livre permutação*, nas *fórmulas planas*. (Veja o capítulo estruturas do carbono.)

No entanto, se as moléculas possuem disposições de seus átomos diferentes no espaço, como se observa nos modelos de "pau e bola", então, elas são diferentes e serão duas substâncias distintas. De fato estas substâncias apresentam muitas propriedades diferentes.

Elas são assim denominadas:

estrutura A → CIS – 1, 2 - dicloro – ciclobutano

estrutura B → TRANS – 1, 2 - dicloro – ciclobutano

Na forma cis os átomos de cloro situam-se no mesmo semi-espaço.

Já na forma trans os átomos de cloro ficam em semi-espaços opostos.

Os semi-espaços considerados são em relação ao quadrilátero constituído pelos átomos de carbono.

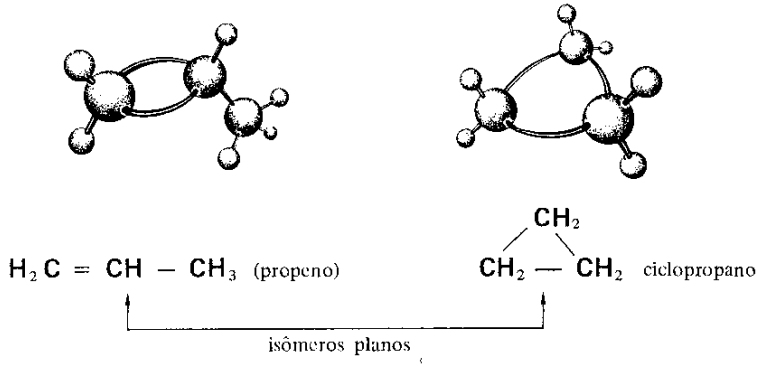
Embora as estruturas espaciais não sejam iguais, as suas fórmulas planas são idênticas.

Diremos então que se trata de um caso de *isomeria espacial.*

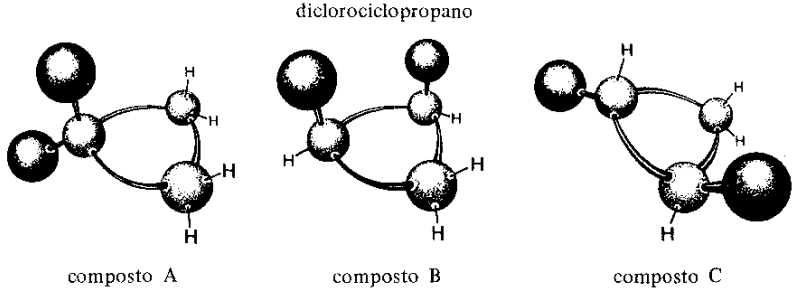
> *Isomeria espacial* é **o caso de isomeria onde os isômeros possuem a** *mesma fórmula plana* **(e portanto a mesma fórmula molecular) e** *estruturas espaciais diferentes.*

Vejamos alguns exemplos de isomeria.

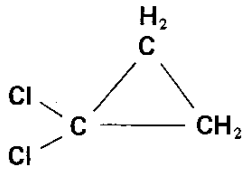
a) Propeno e ciclopropano



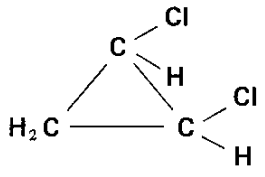
b) Sejam os compostos dicloropropano (A, B e C). ($C_3H_4Cl_2$)



As fórmulas planas são:



composto A



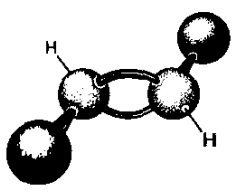
composto B ou
composto C

Então temos:

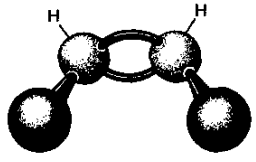
a) entre A e B ou entre A e C → isomeria plana

b) entre B e C → isomeria espacial, pois possuem a mesma fórmula plana e estruturas espaciais diferentes.

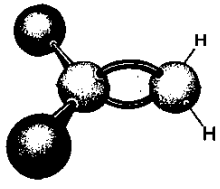
c) Sejam os compostos dicloroeteno: $(C_2H_2Cl_2)$



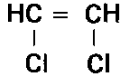
composto A

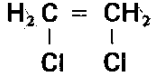


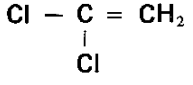
composto B



composto C







Temos então:

Entre A e B → isomeria espacial.

Entre A e C → isomeria plana.

Entre B e C → isomeria plana.

ISOMERIA PLANA

Vimos atrás que, trata-se do caso de isômeros que apesar de possuírem *estruturas espaciais diferentes*, as *fórmulas planas são iguais.*

A isomeria plana pode ser classificada nos seguintes casos:

1) isomeria de cadeia
2) isomeria de posição
3) isomeria de compensação ou metameria
4) isomeria funcional
5) tautomeria

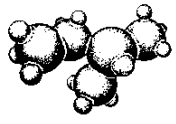
1) ISOMERIA DE CADEIA

É o caso de isomeria onde os *isômeros pertencem à mesma função orgânica* e possuem *cadeias principais com diferentes números de átomos de carbono.*

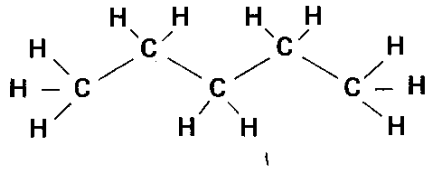
Exemplo:

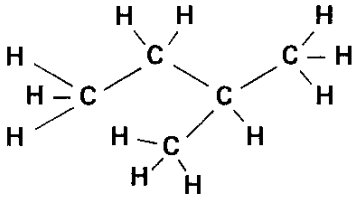
Sejam os compostos:

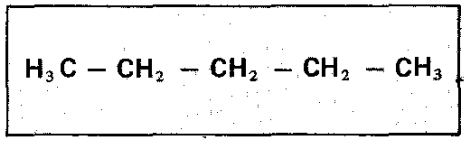
C_5H_{12}



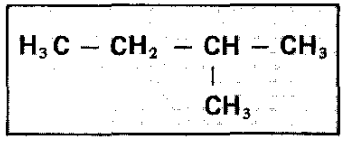
C_5H_{12}







n – pentano



metil – butano

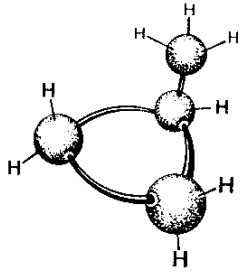
Os compostos n – pentano e metil – butano pertencem à *função hidrocarboneto* e possuem respectivamente *5C* e *4C* na cadeia principal. São portanto, *isômeros de cadeia.*

Quando os compostos isômeros possuem *cadeias cíclicas* diferentes, a isomeria de cadeia recebe o nome de *isomeria de núcleo.* No entanto, não é errado chamá-los de isômeros de cadeia.

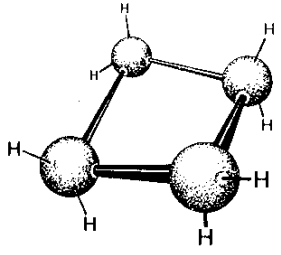
Exemplo:

Sejam o metil – ciclopropano e o ciclobutano de fórmulas moleculares C_4H_8. Ambos pertencem à *função hidrocarboneto.*

Para melhor visualização usemos o modelo "pau e bola":

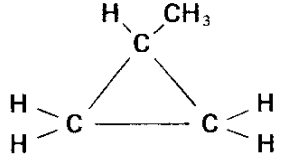


metil ciclopropano



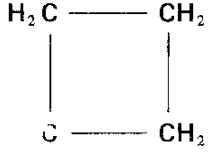
ciclobutano

Reparem que nas cadeias cíclicas temos respectivamente 3C e 4C. Suas fórmulas planas são:



(C_4H_8)

e



(C_4H_8)

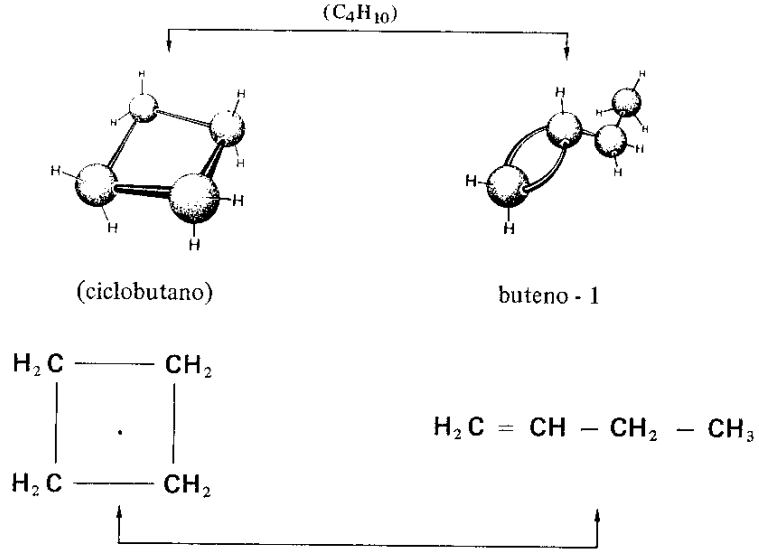
Como existem *diferentes números de átomos* de carbono na *cadeia cíclica,* este caso de isomeria pode ser também denominada *isomeria de núcleo.*

Às vezes a isomeria pode ocorrer entre dois compostos sendo um de *cadeia cíclica* e outro de *cadeia aberta.* Neste caso pode-se dizer, simplesmente, *isomeria de cadeia* ou ainda *isomeria de cadeia e núcleo.*

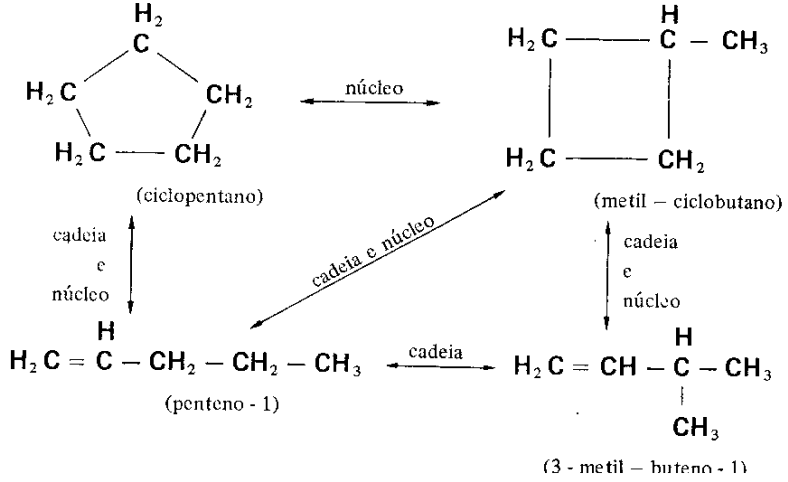
Exemplo:

Sejam os compostos ciclobutano e buteno - 1.

Utilizando o modelo "pau e bola" temos:



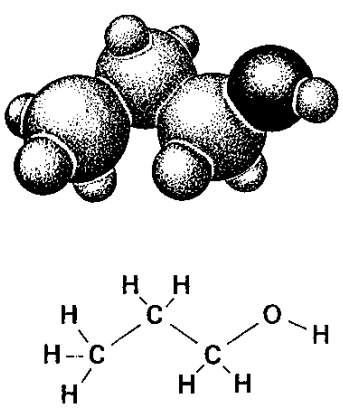
Vejamos alguns exemplos:



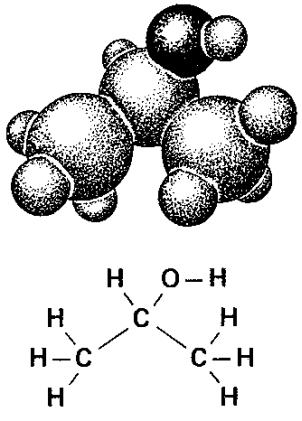
2) ISOMERIA DE POSIÇÃO

Trata-se de um caso de isomeria onde os compostos isômeros *pertencem à mesma função orgânica, possuem a mesma cadeia principal* (mesmo número de átomos de C) e *apenas mudará a posição dos radicais* ligados à cadeia principal.

Sejam os compostos propanol - 1 e propanol - 2.



propanol - 1



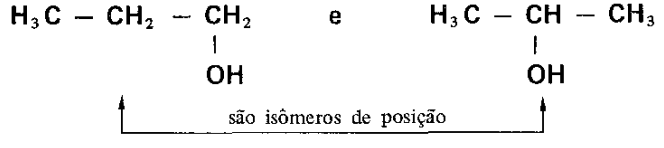
propanol - 2

Estes compostos:

a) pertencem à mesma função orgânica (álcool)

b) possuem a mesma cadeia principal (3 átomos de C)

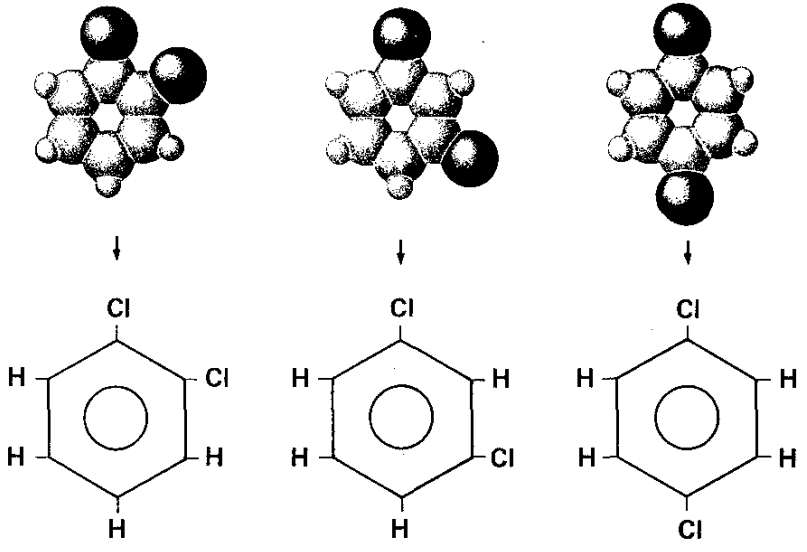
c) e o radical – OH estão em C não equivalentes na cadeia.



Repare que no caso da isomeria de posição, já na própria nomenclatura observa-se apenas a mudança da posição de determinados radicais. Mudam-se apenas os *números* dos carbonos onde se encontram os radicais.

A isomeria de posição é muito freqüente nos compostos aromáticos.

Seja os dicloro-benzeno ($C_6H_4Cl_2$). Existem três isômeros e são denominados *orto, meta* e *para* respectivamente para os casos abaixo esquematizados.



1, 2 - diclorobenzeno (orto)

1, 3 - diclorobenzeno (meta)

1, 4 - diclobenzeno (para)

Esses compostos são isômeros de posição, pois:

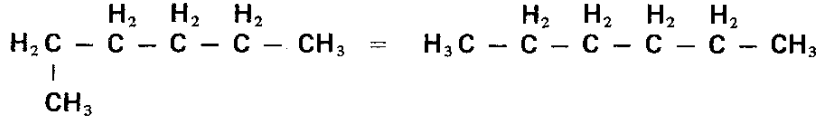
a) pertencem à função derivado halogenado

b) possuem a mesma cadeia cíclica (anel benzênico)

c) e apenas mudam as posições dos radicais – Cl.

Observação: Nas fórmulas planas, os carbonos das extremidades podem ter "aparência de radical". Quando isso ocorrer você deve escrever a fórmula plana numa representação mais lógica, isto é, colocando o máximo de C na posição horizontal.

Exemplo: Seja o n – hexano.

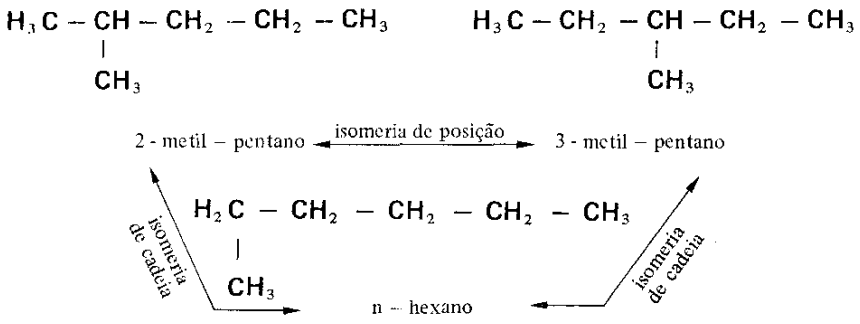


(não é 1 - metil – n - pentano)

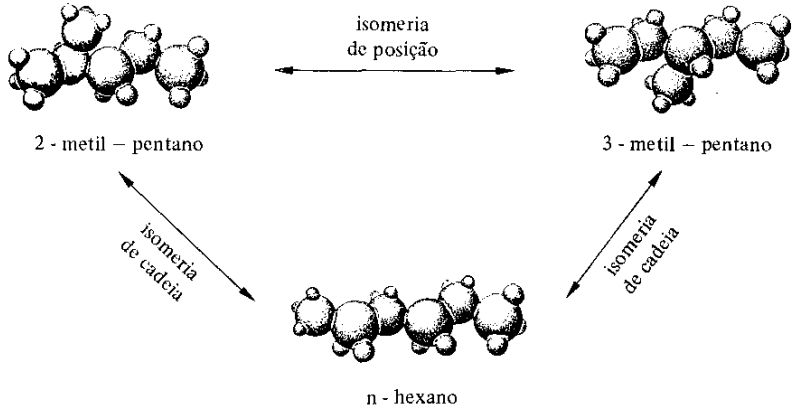
(esta é a representação mais lógica)

À primeira vista as duas estruturas aparentam ser isômeros de cadeia, porém elas representam o mesmo composto n - hexano.

No caso dos 3 compostos abaixo temos os seguintes casos de isomeria:


H3C – CH – CH2 – CH2 – CH3
CH3
H3C – CH2 – CH – CH2 – CH3
CH3
2 - metil – pentano
isomeria de posição
3 - metil – pentano
H2C – CH2 – CH2 – CH2 – CH3
CH3
isomeria de cadeia
isomeria de cadeia
n – hexano

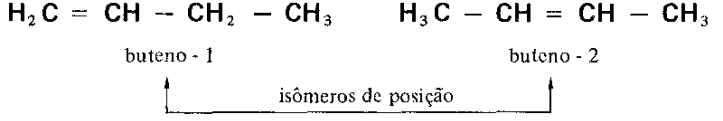
Através dos modelos de Stuart pode-se visualizar melhor:



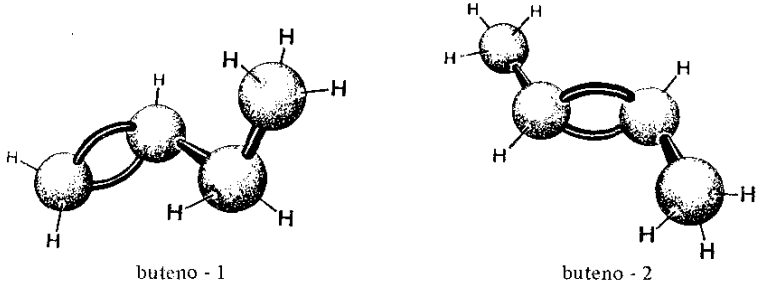
Um outro caso de isomeria de posição é a mudança da posição de duplas ou triplas ligações. É preciso observar sempre que a *cadeia principal deve ser a mesma* nos isômeros de posição.

Exemplo:

Sejam o buteno - 1 e o buteno - 2 de fórmula C_4H_8.



Segundo os modelos de "pau e bola":



Repetimos mais uma vez; *isômeros de posição*:

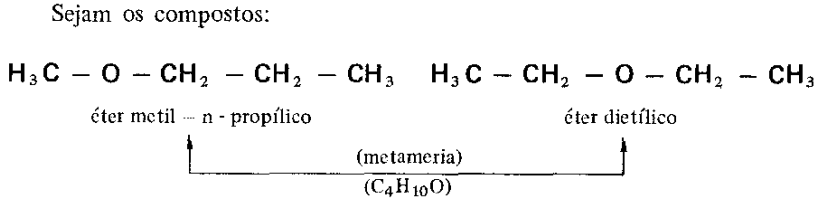
> **a) pertencem à mesma função orgânica**
> **b) possuem mesma cadeia principal**
> **c) muda a posição dos radicais (o que é nitidamente observada na nomenclatura).**

3) ISOMERIA DE COMPENSAÇÃO OU METAMERIA

É um caso da isomeria plana onde os isômeros pertencem à *mesma função orgânica*, e apresentam um *hétero-átomo* (átomo de O, N, S, etc *entre átomos de C*) que ocupa posições diferentes na cadeia carbônica.

Exemplo:

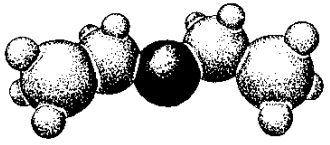
Sejam os compostos:



A princípio parece tratar-se de um caso de isomeria de posição; ao observar a nomenclatura você percebe que a mudança não é na numeração de radicais.

Segundo o modelo de Stuart temos:

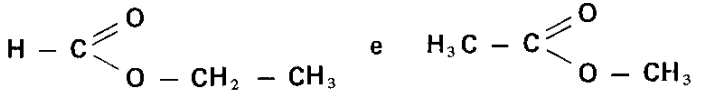
éter metil - n - propílico



éter dietílico

A metameria é também observada entre ésteres, aminas, tio-éteres, etc.

Exemplos:

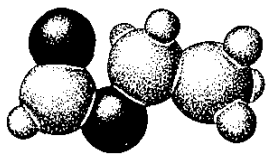


formiato de etila — acetato de metila

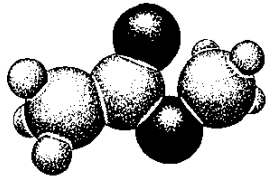
metameria

$C_3H_6O_2$

Segundo os modelos de Stuart temos:



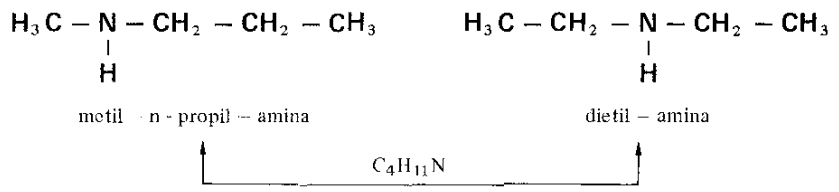
formiato de etila



acetato de metila

Vê-se claramente que um átomo de *oxigênio* é o *hétero-átomo*. Também está evidente que as moléculas são diferentes: no formiato de etila o *carbono da extremidade é que possui ligações com 2 átomos de oxigênio* enquanto que no outro composto é o *carbono central que se liga a 2 átomos de oxigênio.*

Nas aminas também temos a metameria.



metil – n - propil – amina — dietil – amina

$C_4H_{11}N$

Repetindo; na *metameria* os compostos isômeros:

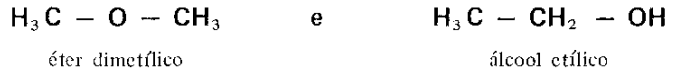
a) Pertencem à mesma função orgânica

b) Há um deslocamento do hétero-átomo na cadeia carbônica.

4) ISOMERIA FUNCIONAL

É o caso da isomeria no qual os isômeros pertencem a funções orgânicas distintas.

Exemplo:



éter dimetílico — álcool etílico

C_2H_6O

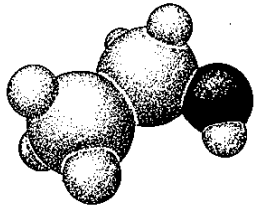
isomeria funcional

Enquanto o álcool etílico é um dos constituintes de quaisquer bebidas alcoólicas, o éter dimetílico é uma substância muito tóxica.

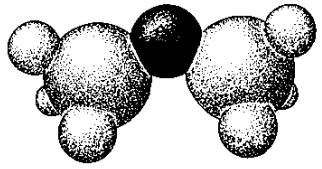
Eis aqui uma tabela onde podemos observar muitas diferenças de propriedades entre esses compostos.

	álcool etílico	éter dimetílico
Ponto de ebulição	78,5°C	-24,8°C
Ponto de fusão	-114,5°C	-141,5°C
Densidade	0,789	0,661
Reação com sódio	sim	não
Reação com O_2	não	sim

Segundo os modelos de Stuart pode-se observar a presença de *hétero-átomo no éter* enquanto o *mesmo elemento* encontra-se na *extremidade da cadeia no álcool.*



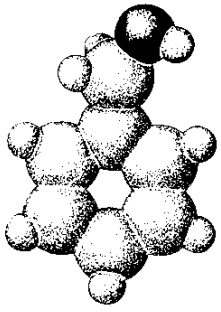
álcool etílico



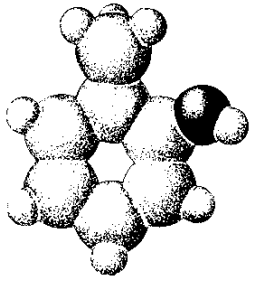
éter dimetílico

Os álcoois aromáticos são também isômeros dos fenóis.

Exemplo:



álcool benzílico

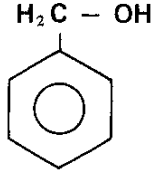


orto-cresol (fenol)

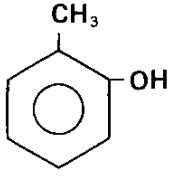
C_7H_8O

isomeria funcional

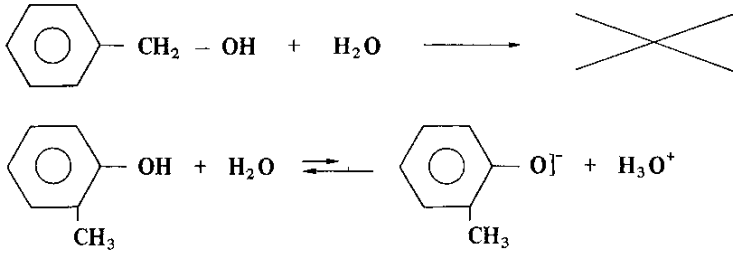
Cujas fórmulas planas são:



e

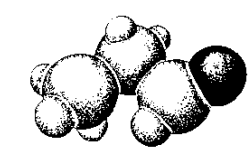


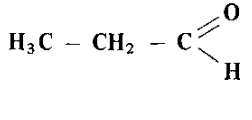
Uma das diferenças fundamentais entre o álcool e o fenol é que *somente o fenol* é capaz de sofrer uma *dissociação iônica em solução aquosa* exibindo o seu *caráter ácido.*



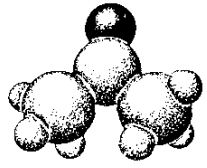
Vejamos ainda alguns outros casos de isomeria funcional.

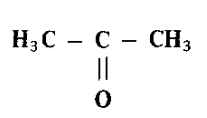
ALDEÍDOS E CETONAS





propanal
(aldeído)



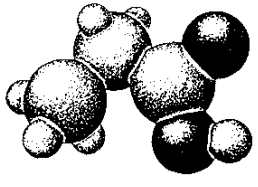


propanona ou acetona
(cetona)

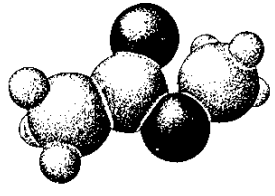
C_3H_6O

isomeria funcional

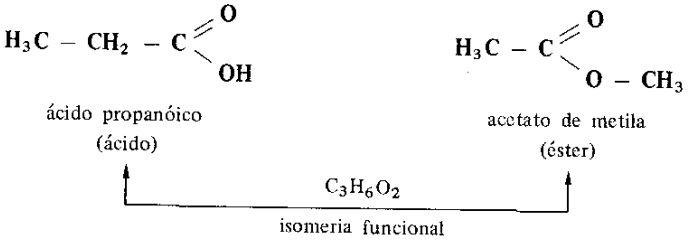
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÉSTERES



ácido
carboxílico



éster



Reafirmamos que:

Isomeria funcional é o caso da isomeria plana onde os compostos isômeros pertencem a diferentes funções.

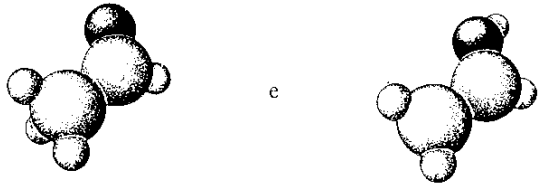
Os principais casos de isomeria funcional são:

álcool ⟷	éter
álcool aromático ⟷	fenol
aldeído ⟷	cetona
ácido carboxílico ⟷	éster

5) TAUTOMERIA

Trata-se de um caso particular de isomeria funcional.

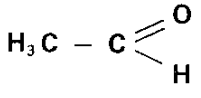
Sejam as moléculas de:

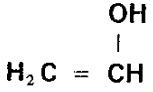


etanal
(aldeído)

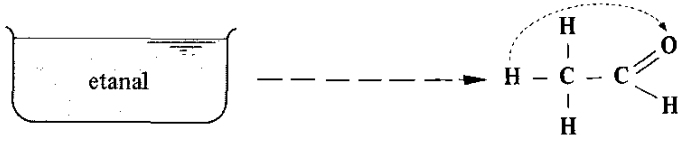
e

etenol
(enol)



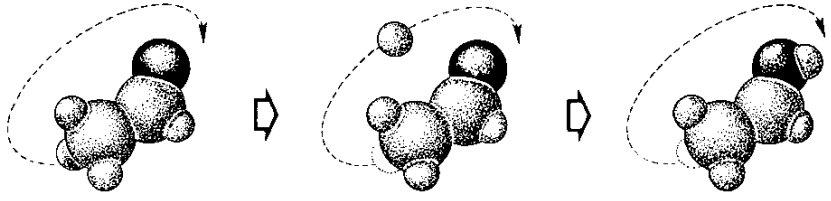


Imaginemos um recipiente contendo apenas moléculas de etanal.

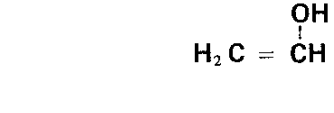


De repente o átomo de oxigênio dessa molécula começa a atrair o *H do seu carbono vizinho.*

O carbono vizinho acaba perdendo o hidrogênio, rompe-se a dupla ligação do oxigênio e este átomo recebe o hidrogênio do carbono vizinho.



aldoxila



etenol

O carbono ligado à aldoxila perde um átomo de hidrogênio, transforma-se de sp^3 para sp^2 mantendo a dupla ligação entre os átomos de C.

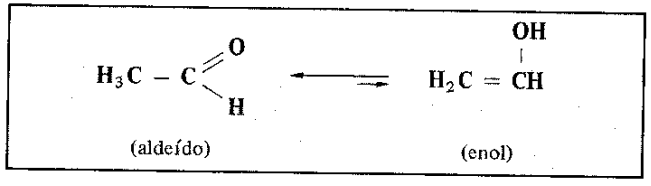
Na realidade o H só poderá migrar quando é ativado, por exemplo, por uma colisão entre as próprias moléculas do etanal. Isto exige que as moléculas *estejam no estado líquido*, pois só assim teremos a ativação do H por meio de colisão.

Como existem muitas e muitas moléculas, pouco a pouco o *etanal vai-se transformando em etenol.*

No entanto, o *processo é reversível*; novas colisões da molécula já transformada faz com que *o H migrado retorne ao carbono inicial* regenerando-se a forma *aldeído*.

Para cada temperatura estabelece-se um *equilíbrio dinâmico* entre essas formas ou seja:

uma forma transforma-se na outra e vice-versa.



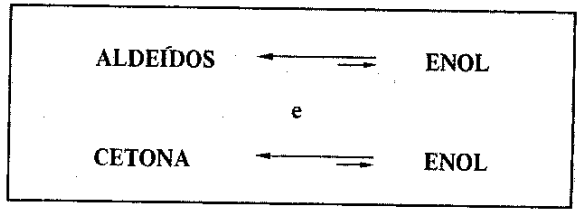
Chegamos à conclusão que *no estado líquido* jamais teremos *só a forma aldeído* ou *só a forma enol*; ambas coexistem em equilíbrio em determinadas % *para cada temperatura*.

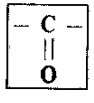
Na prática, a % da forma aldeído é maior que da forma enol.

Dizemos então, que esses compostos são *TAUTÔMEROS*.

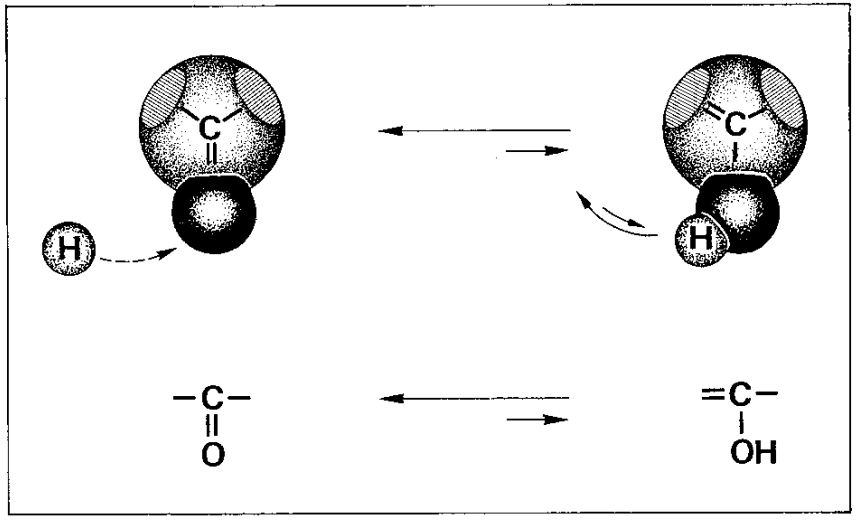
Tautomeria é um caso particular de isomeria funcional onde uma forma pode transformar-se na outra e vice-versa, mantendo-se um equilíbrio dinâmico entre essas estruturas diferentes.

Os principais casos de tautomeria ocorrem entre:

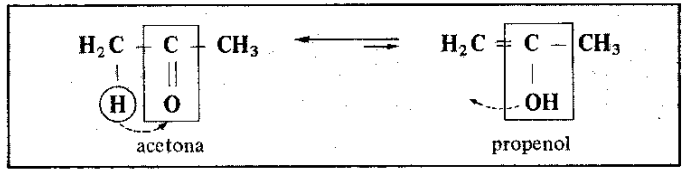


Num exame mais geral podemos dizer que o grupo carbonila  é

o responsável pela existência da tautomeria. É que o *oxigênio* desse radical é capaz de *aceitar H ativado de carbono vizinho*.



No caso da acetona temos:

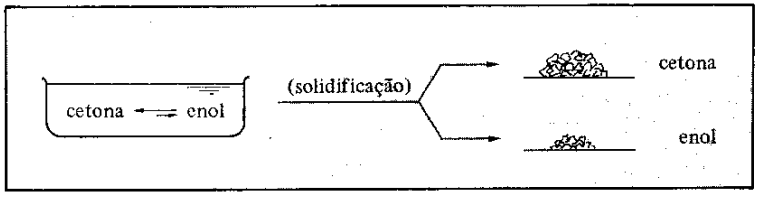


Se o H *não pode ser ativado*, então *não ocorrerá transposição*.

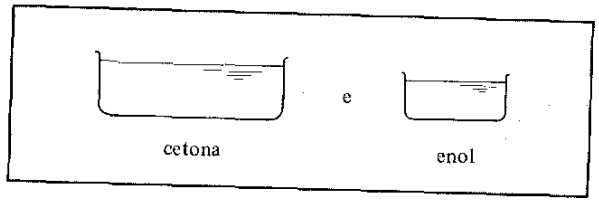
Isto quer dizer que as formas tautômeras só existem em equilíbrio estando os tautômeros no *estado líquido*.

Se conseguirmos solidificar os tautômeros teremos possibilidade de isolar as formas *cetônica* e *enólica* no exemplo anterior.

Vamos supor então que conseguimos separar as formas cetônica e enólica.

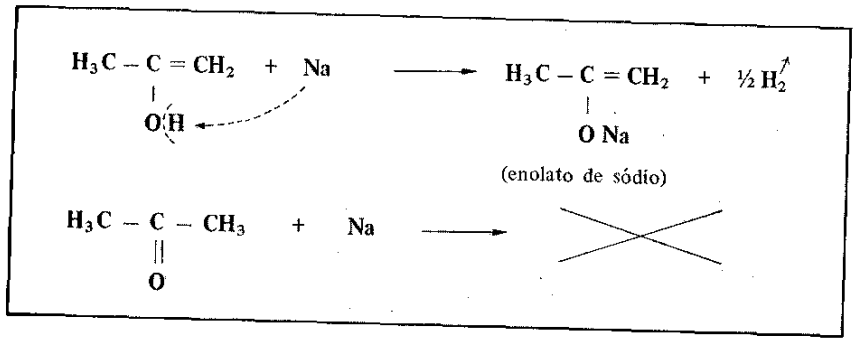


Agora voltemos à temperatura ambiente e teremos cetona e enol líquidos.



Vamos colocar suficiente sódio metálico (Na) em cada recipiente.

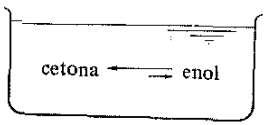
Segundo as propriedades, somente a *forma enólica* reagirá com Na porque esta forma tem *caráter ácido.*



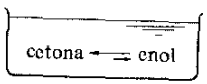
Engraçado!

Se conseguíssemos fazer estas experiências verificaremos que em *ambos recipientes formarão enolato de sódio.*

Explicação: É que, na hora que as formas cetônica e enólica passaram para o estado líquido, as moléculas adquiriram energia resultando colisões e reestabeleceram o equilíbrio tautomérico. Então, os recipientes que *aparentemente* tinham apenas *cetona* e *enol* separadas, na realidade, no estado líquido já possuíram as duas formas.



aqui foi colocado apenas cetona sólida



aqui foi colocado apenas enol

Então, antes de colocar Na, os recipientes *já possuíam misturas idênticas.*

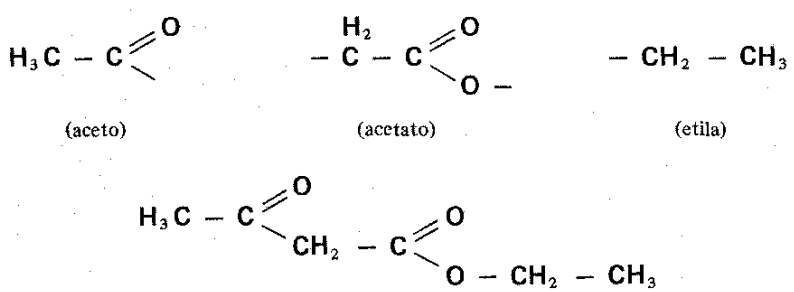
É verdade que o Na só vai reagindo com a forma enólica; e portanto vai se observando desprendimento de H_2 em ambos os recipientes, mas à medida que vai desaparecendo a forma enólica, a *forma cetônica vai se transformando em enol.*

No final, toda forma cetônica se transforma em enol se adicionarmos suficiente *Na* e obteremos em *ambos os recipientes, apenas enolato de sódio.*

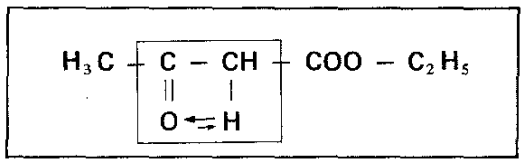
Na prática esta experiência que simulamos não se realiza porque não se consegue isolar cetona e enol no estado sólido.

Mas existe uma experiência real com o composto:

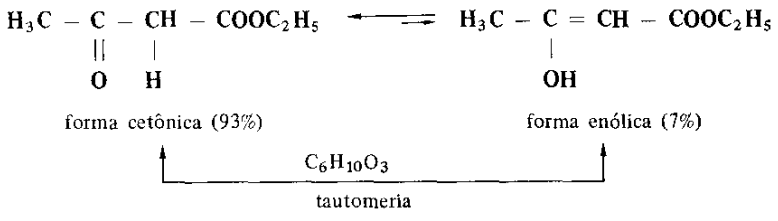
aceto-acetato de etila



Neste composto temos a migração do H para o grupo carbonila.



No estado líquido, em temperatura ambiente temos 93% de forma *cetônica* e 7% de forma *enólica.*



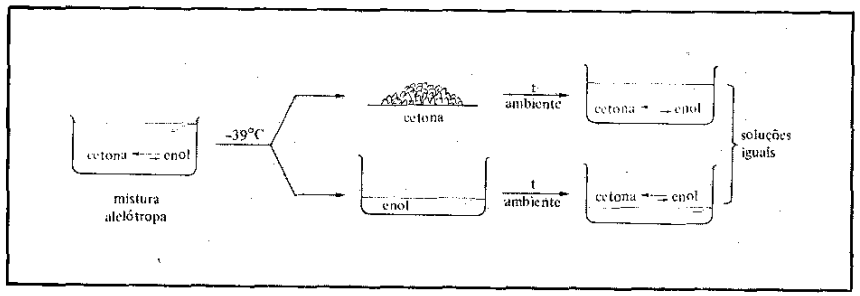
Resfriando-se a mistura, a -39°C somente a forma cetônica é solidificada sendo que nesta temperatura o H não possui ativação e o líquido residual que é enólico já não se transforma em forma cetônica.

Temos então as formas *cetônica* e *enólica separadas.*

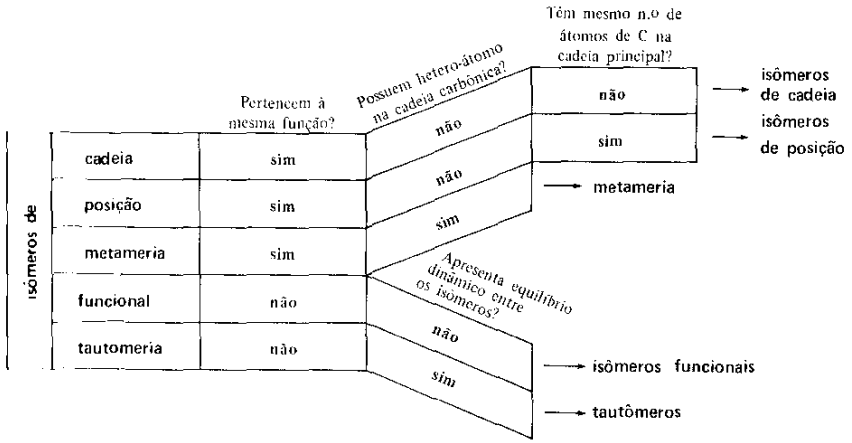
Nem todas as misturas tautoméricas são susceptíveis à separação dos componentes. Quando isto é possível, como no exemplo do aceto-acetato de etila, dizemos que a forma em equilíbrio constitui uma *mistura ALELÓTROPA.*

Na experiência anterior:

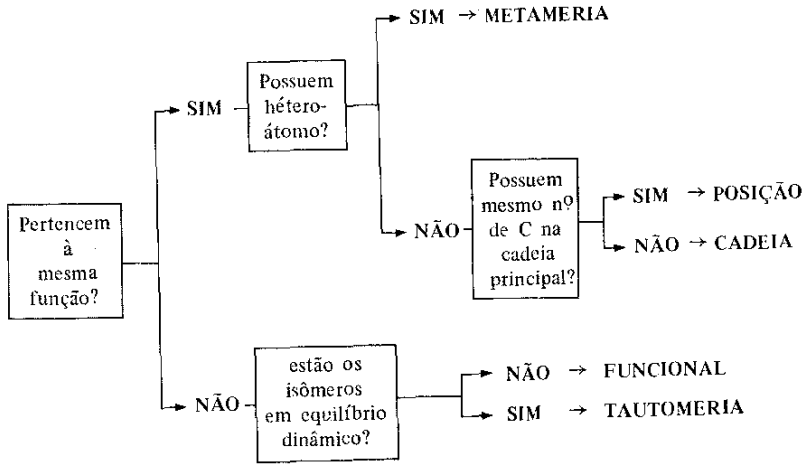
Uma vez separados os componentes da mistura alelótropa e depois colocados em recipientes diferentes; se retornarmos à temperatura ambiente, em cada recipiente teremos novamente as duas formas (cetônica e enólica) constituindo misturas.



Resumo da Isomeria Plana



Tendo em vista o resumo da página anterior podemos utilizar o seguinte questionárionário para se descobrir o caso de isomeria plana.



Tente aplicar o questionário para os seguintes casos:

a) $H_3C - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_3$ e $H_3C - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

b) $H_3C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$ e $H_3C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_2 - CH_3$

c) $H_3C - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ e $H - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

d) $H_3C - C\overset{O}{\underset{O - CH_2 - CH_3}{<}}$ e $HC\overset{O}{\underset{O - CH_2 - CH_2 - CH_3}{<}}$

Respostas
a) – de posição
b) – de cadeia
c) – funcional
d) – metameria

ISOMERIA ESPACIAL

Já dissemos que a *isomeria espacial* aparece quando *as diferenças entre os isômeros* só pode ser observada *através de modelos espaciais*. Os isômeros espaciais sempre possuem a *mesma fórmula plana.*

Na isomeria espacial temos os seguintes casos:

Isomeria espacial { a) Isomeria Geométrica ou CIS – TRANS
b) Isomeria Óptica

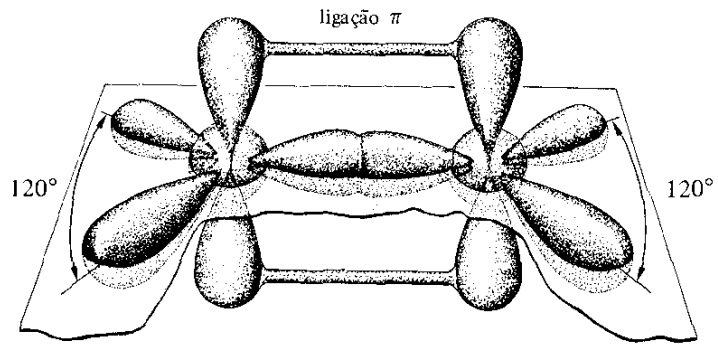
ISOMERIA GEOMÉTRICA OU CIS – TRANS

Este caso de isomeria ocorre entre os isômeros que apresentam:

1) uma dupla ligação
2) cadeia cíclica

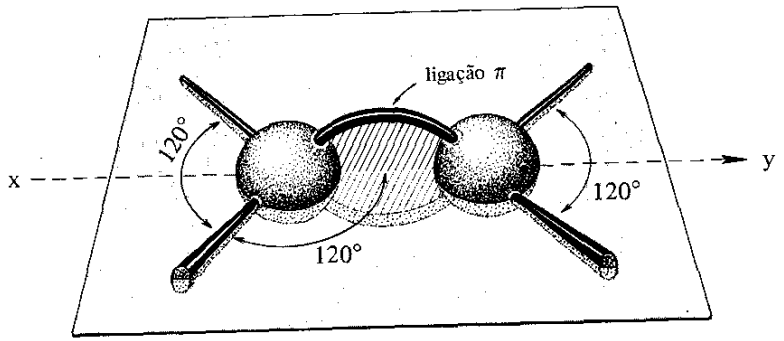
1) PRESENÇA DE UMA DUPLA LIGAÇÃO

Vimos no capítulo 1 que a presença de uma dupla ligação num átomo de carbono, faz com que esse átomo de carbono sofra uma *hibridação do tipo* sp^2 sendo que uma das ligações da dupla é realizada através do *orbital molecular* π.



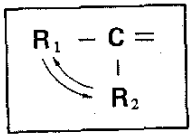
Esquematicamente: cada átomo de carbono ficará com duas valências livres formando um ângulo de 120°. Observe que as 4 valências situam-se no mesmo plano.

No modelo "pau e bola" temos:



A ligação π (responsável pela dupla) *impede a rotação dos átomos de C* em torno do eixo xy.

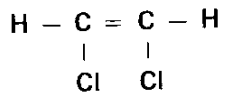
Na fórmula plana não podemos distinguir os radicais do mesmo átomo de carbono.



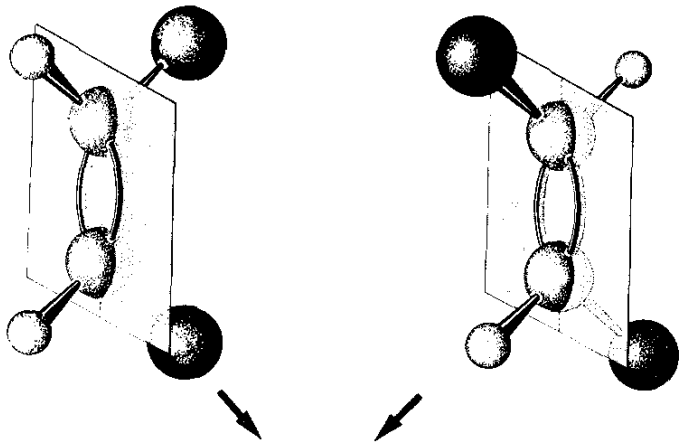
Permutando-se R_1 e R_2 a fórmula plana continua sendo a mesma.

Mas, no espaço poderemos observar que uma permutação dessa, faz aparecer uma estrutura diferente.

Seja o 1, 2 - dicloro – eteno.



Imaginemos um plano que passe pelos carbonos que possuem a dupla ligação, como está desenhado no modelo "pau e bola". Esse plano contém os 2 arcos da dupla ligação. O carbono da dupla tem duas valências; o plano passa pela bissetriz dessas valências.



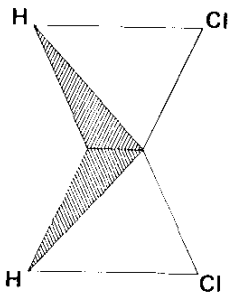
forma CIS

$$\begin{array}{l} H-C=C-H \\ \quad\;\; |\quad\;\; | \\ \quad Cl\quad Cl \end{array}$$

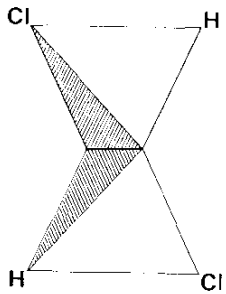
fórmula plana

forma TRANS

Segundo as representações de Le Bel e Van't Hoff temos:



(CIS)



(TRANS)

Você é capaz de reparar que as duas estruturas são *diferentes* embora possuam a mesma fórmula plana.

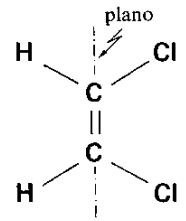
Como iremos diferenciá-los?

Vamos admitir que o plano indicado na figura do modelo pau e bola esteja separando dois semi-espaços.

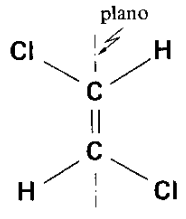
Se os *átomos de cloro* estão no mesmo *semi-espaço* (*mesmo lado do plano*), então teremos a forma que *é chamada CIS* (por definição).

Caso os átomos de cloro estejam em *semi-espaços opostos* teremos *a forma TRANS* (dá a idéia de transversal).

Com o intuito de simplificar, evitando desenhar planos em perspectiva, utilizaremos o seguinte esquema:



cis – 1, 2 - dicloro – eteno



trans - 1, 2 - dicloro – eteno

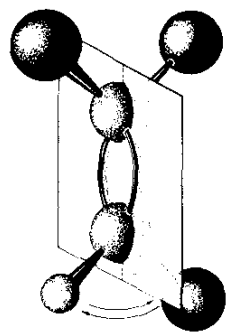
Os compostos acima representados constituem um caso de *isomeria geométrica ou cis-trans.*

Examinemos agora o composto 1, 1, 2 - tricloro – eteno.

$$\begin{array}{l} Cl-C=C-H \\ \quad\;\; |\quad\;\; | \\ \quad Cl\quad Cl \end{array}$$

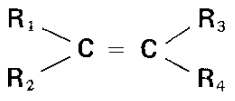
Este composto *não apresenta* isomeria cis-trans, pois só existe uma única estrutura espacial que tem a fórmula plana acima indicada.

Você é capaz de observar que a permutação dos átomos de H e Cl (inferiores) não produz uma nova estrutura.



Conclusão

A isomeria *CIS-TRANS* ocorre nas cadeias que possuem uma dupla ligação, de estrutura:

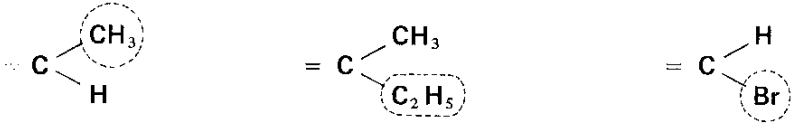


de modo que: $R_1 \neq R_2$ e $R_3 \neq R_4$.

Determinação das formas *CIS* e *TRANS* (segundo Fieser Fieser)

1) Verifique em cada átomo de carbono (que possui a dupla) qual dos radicais é o mais complexo, ou seja, que tem maior número de átomos.

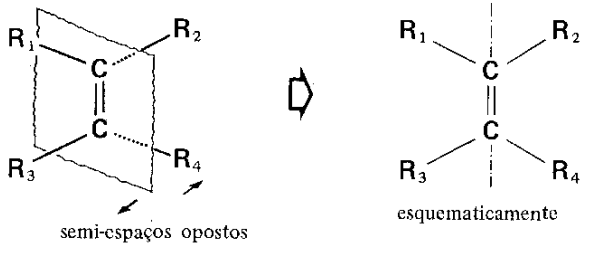
Exemplos:



Nos casos acima os radicais mais complexos estão assinalados pelos círculos.

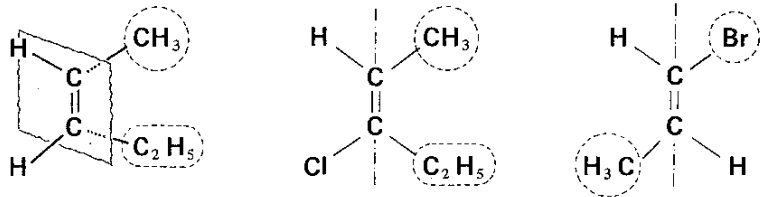
No caso do Br, este foi assinalado porque tem *maior massa atômica* já que não se podia aplicar o critério do número de átomos.

2) Localize o plano como se vê na figura, que passa pelos carbonos da dupla e divide o espaço em dois semi-espaços.



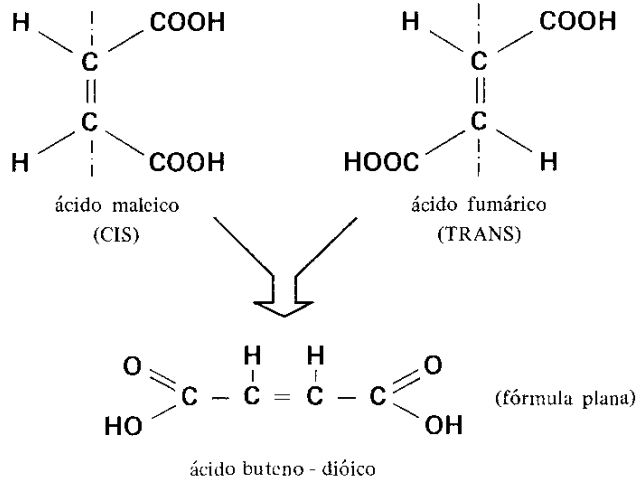
3) Assinale os radicais mais complexos. Se eles estiverem no *mesmo semi-espaço* teremos a *forma CIS*; caso contrário teremos a *forma TRANS*, ou seja, *radicais mais complexos* em *semi-espaços opostos*.

Exemplos:



CIS – penteno - 2 | CIS – 3 - cloro – penteno - 2 | TRANS – 1 - bromo – propeno

Um caso importante de isomeria geométrica é verificado entre o *ácido maleico* e o *ácido fumárico*.



ácido buteno - dióico

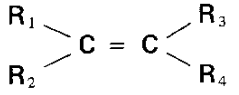
Foi o primeiro caso de isomeria geométrica observado experimentalmente e feita por Wislicenus em 1887.

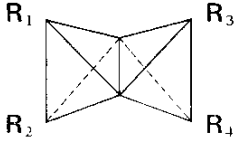
Abaixo temos algumas propriedades que distinguem os dois ácidos:

	P.F.	densidade	calor de combustão Kcal/mol
ÁCIDO MALEICO	130°C	1,590	327
ÁCIDO FUMÁRICO	287°C	1,635	320

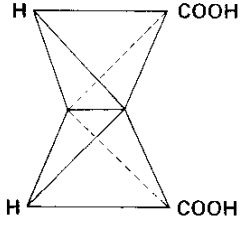
No estudo da isomeria geométrica podemos utilizar a representação de Le Bel e Van't Hoff.

A dupla ligação entre os átomos de carbono é representada pela ligação das arestas dos tetraedros regulares.

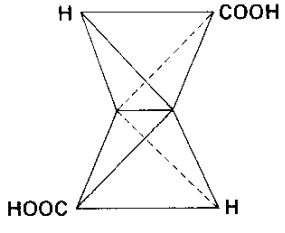




Para as representações dos ácidos maleico e fumárico temos então:

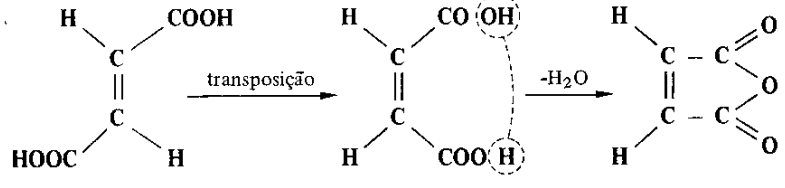


ácido maleico
(cis)



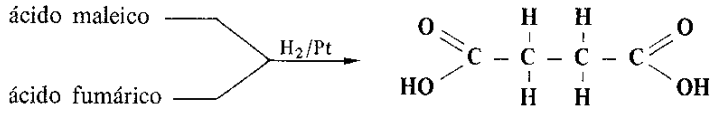
ácido fumárico
(trans)

O ácido maleico desidrata-se facilmente. Já o ácido fumárico exige condições mais enérgicas, ele não se desidrata diretamente por causa da posição oposta das carboxilas; primeiro ocorrerá uma transposição para depois sofrer desidratação. *As desidratações dos ácidos maleico* e *fumárico sempre produz o mesmo composto*, ou seja, *o anidrido maleico.*



ácido fumárico — ácido maleico — anidrido maleico

Tanto o ácido maleico como o ácido fumárico, por hidrogenação produz o ácido butanodióico (ácido succínico).

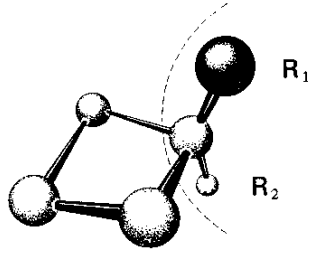


ácido succínico

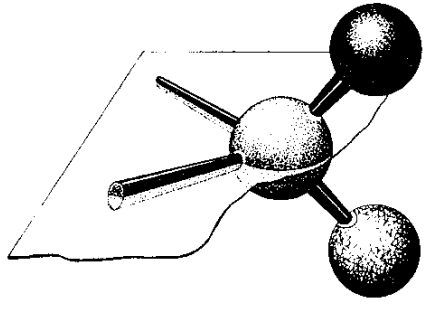
2) ISOMERIA CIS-TRANS COM CADEIA CÍCLICA

Este caso de isomeria é também conhecido como isomeria baeyeriana.

Examinemos um átomo de carbono da cadeia cíclica:

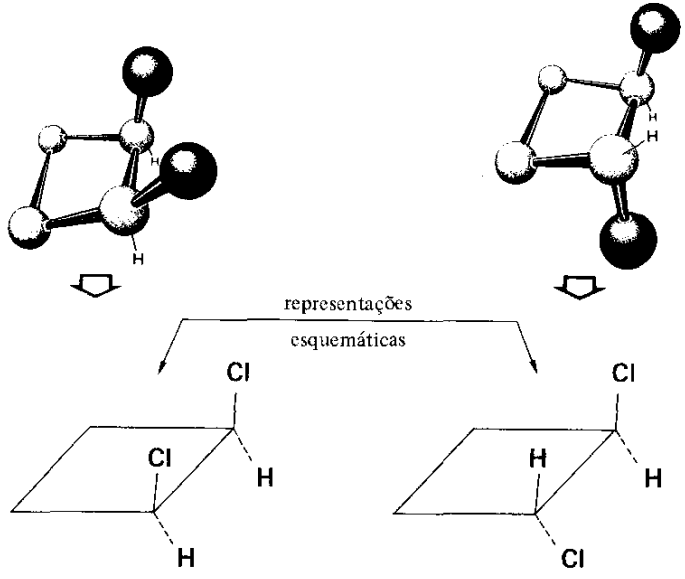


O átomo assinalado possui os radicais R_1 e R_2. Reparem que $R_1 \neq R_2$. Esses radicais situam-se em semi-espaços opostos em relação ao plano determinado pelas 2 outras valências do átomo de carbono.



Se na cadeia cíclica existirem *dois átomos de carbono* que possuem radicais $R_1 \neq R_2$, teremos a isomeria cis-trans.

Exemplos:



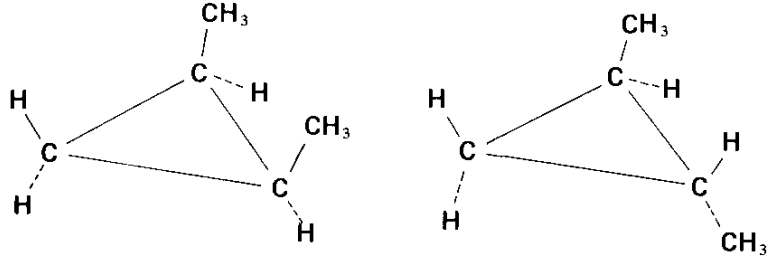
cis – 1, 2 - dicloro – ciclobutano

trans – 1, 2 - dicloro – ciclobutano

Os critérios para a determinação das formas *CIS* e *TRANS* são os mesmos aplicados para o caso em que ocorre uma dupla ligação, já descritos anteriormente.

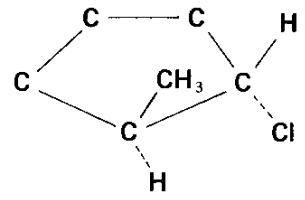
A isomeria cis-trans poderá ocorrer também quando a cadeia cíclica tiver mais que 2 carbonos com $R_1 \neq R_2$, porém deixaremos de lado esses casos.

Exemplos:

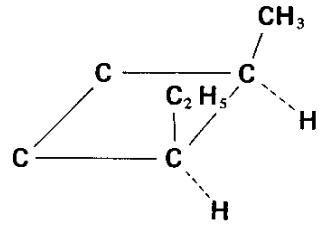


cis – 1, 2 - dimetil – ciclopropano

trans – 1, 2 - dimetil – ciclopropano



trans – 1 - cloro – 2 - metil – ciclopentano



cis – 1 - metil – 2 - etil – ciclobutano

Observação: As estruturas *cis* ou *trans*, dependendo da sua estrutura molecular poderá apresentar isômeros ópticos, assunto este que será abordado adiante.

Resumindo:

A isomeria *geométrica* ou *cis-trans* ocorre nas moléculas que possuem as seguintes estruturas:

a) *presença de uma dupla ligação* **ou**

b) *presença de uma cadeia cíclica*

sendo ainda necessário que $R_1 \neq R_2$ e $R_3 \neq R_4$.

ISOMERIA ÓPTICA

Definição: Trata-se de um caso de *isomeria espacial* (os isômeros possuem a mesma fórmula plana) onde os isômeros apresentam *diferentes capacidades para desviar o plano da luz polarizada* quando esta atravessa as moléculas da substância isômera.

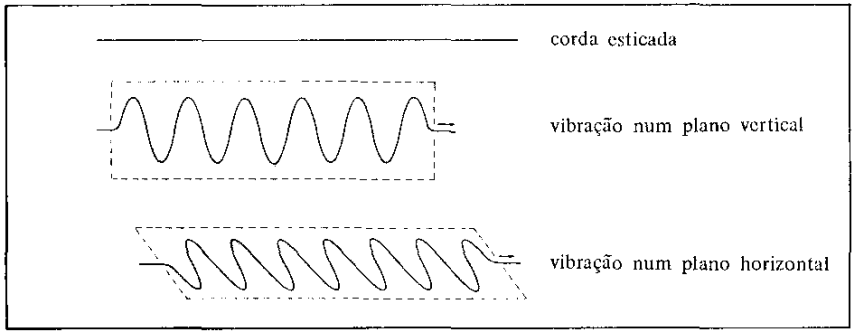
1) LUZ NATURAL E LUZ POLARIZADA

Uma lâmpada incandescente emite uma luz que é constituída de *ondas eletromagnéticas* (isto é explicado no livro 2 – Atomística).

Essas ondas eletromagnéticas se propagam com vibrações em diversos planos de propagação.

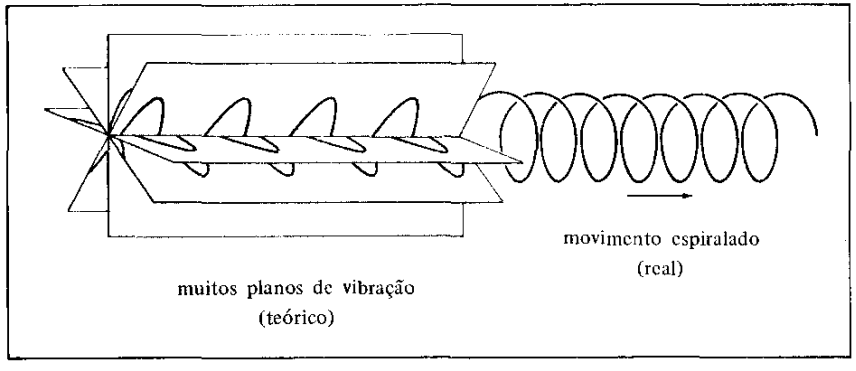
Façamos uma analogia com vibrações numa corda:

Primeiro, observe as vibrações em planos bem determinados:

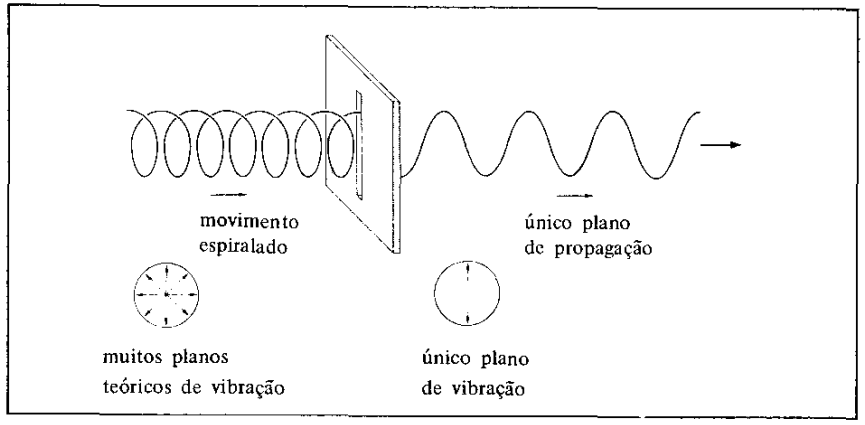


Se, na mesma corda, imprimimos as vibrações vertical e horizontal, simultaneamente, teremos um movimento bem diferente propagando-se na corda. Vamos dizer que o movimento seja espiralado.

Este movimento espiralado foi resultante da composição das vibrações vertical e horizontal, mas, *pode ser teoricamente* suposto como composição de *muitas vibrações em diversos planos* passando pelo eixo da corda.



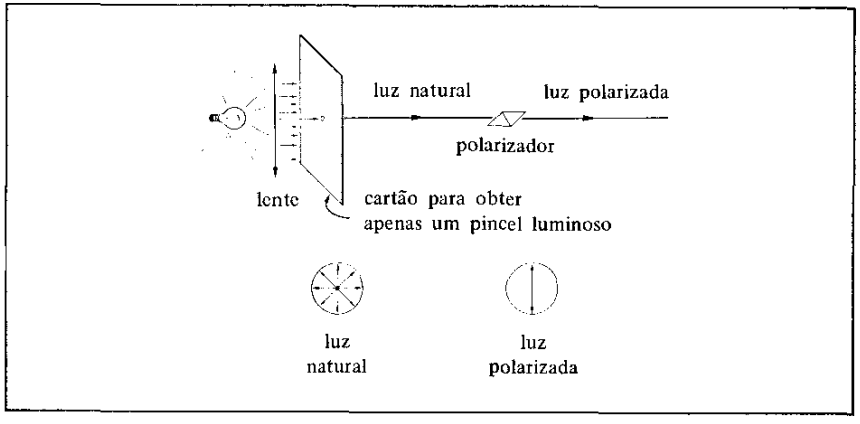
Agora vamos "*filtrar*" apenas as *vibrações de um plano* de propagação. Para isso vamos utilizar um pedaço de tábua onde existe uma *fresta* na posição do plano que se deseja filtrar.



Como dissemos, a luz de uma lâmpada incandescente corresponde ao movimento espiralado, isto é, tem muitos planos de propagação. Podemos "filtrar" apenas 1 plano de vibração; a luz que se propaga num *único plano de vibração* é denominada *luz polarizada.*

Existem dispositivos especiais que são capazes de "filtrar" planos de propagação (corresponde à tábua com a fresta); estes dispositivos são denominados *polarizadores.*

O esquema de polarização da luz seria o seguinte:



Faça uma comparação entre os desenhos da página anterior: o da corda passando pela fresta na tábua e o da polarização real.

Se o observador está apenas "olhando" para a luz natural e luz polarizada jamais ele poderá distingui-los, pois ele não pode "enxergar" planos de vibração.

Existem, no entanto, dispositivos que asseguram se a luz está ou não polarizada. As representações esquemáticas de luz natural e luz polarizada estão indicadas no último desenho.

Conclusão:

Luz natural: é aquela cujas ondas eletromagnéticas se propagam em *infinitos planos* de vibração.

Exemplo: lâmpada incandescente, luz solar, etc, (de qualquer fonte luminosa).

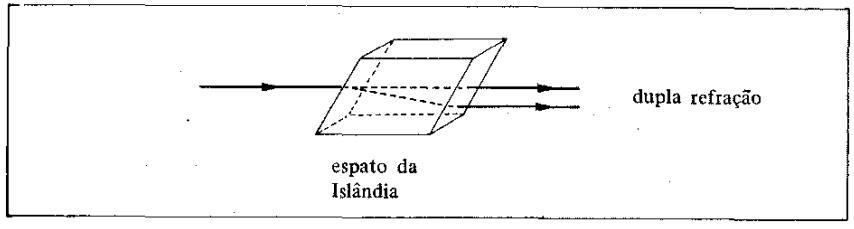
Luz polarizada: é a luz que emerge pela passagem da luz natural através de um polarizador. A luz polarizada só possui um *único plano* de vibração.

2) POLARIZAÇÃO DA LUZ

Existem diversos modos de polarizar a luz. Os detalhes da polarização da luz são estudados na óptica física. Aqui citaremos apenas as principais características da polarização da luz.

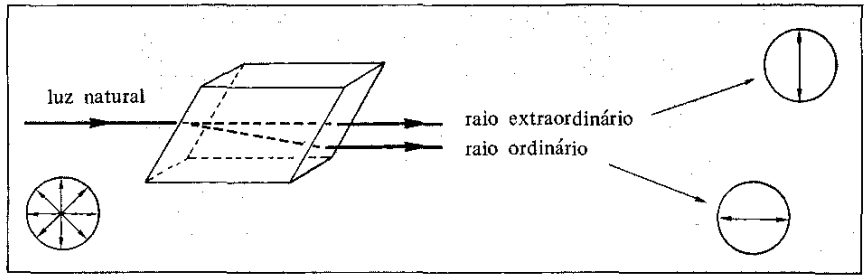
a) POLARIZAÇÃO COM O PRISMA DE NICOL

O prisma de Nicol utiliza um cristal transparente de $CaCO_3$ denominado *espato da Islândia*. Este cristal tem a propriedade de produzir a dupla refração.



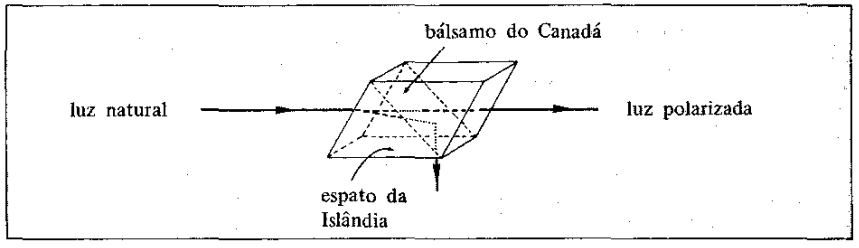
Para um raio incidente saem 2 raios refratados.

Esses raios refratados são ambos polarizados, porém, essas polarizações são em planos diferentes.



Os raios refratados são chamados raios extraordinário e raio ordinário. Para se obter luz apenas num único plano de vibração é preciso eliminar um dos raios. O processo utilizado por Nicol foi o de eliminação do raio ordinário do seguinte modo:

Vamos cortar o prisma segundo um plano diagonal. As partes cortadas são em seguida "coladas" com uma resina também transparente denominada Bálsamo de Canadá. Este conjunto é denominado *prisma de Nicol.*

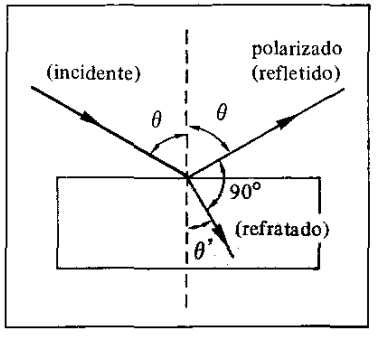


O bálsamo de Canadá é mais refringente que o espato da Islândia; o raio ordinário atinge o bálsamo num ângulo de incidência maior que o "ângulo limite" e conseqüentemente é *refletido*. Somente o raio extraordinário é capaz de atravessar o prisma de Nicol; temos então uma luz polarizada.

b) POLARIZAÇÃO POR REFLEXÃO

Existem certos materiais que refratam parte da luz enquanto que a outra parte é refletida.

Verifica-se que a luz refletida é polarizada quando o ângulo entre os raios refratado e refletido for de 90°.

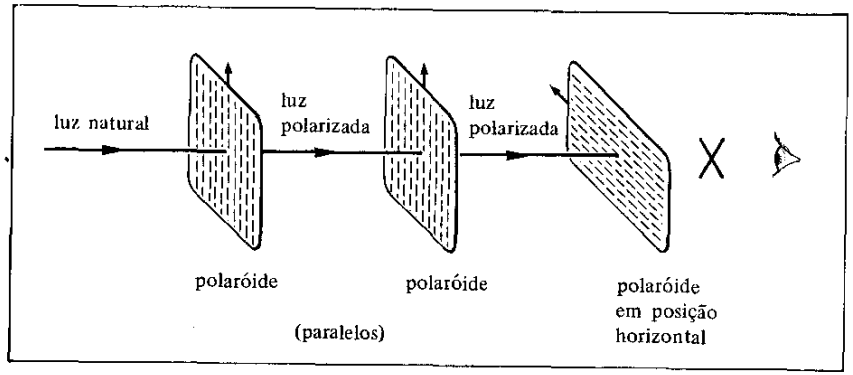


c) POLARIZAÇÃO COM POLARÓIDES

Existem materiais que contêm determinadas moléculas orientadas numa única direção. Quando se incide luz natural e se a luz conseguir atravessar esse material teremos uma luz polarizada. Esses materiais são chamados de *polaróides.*

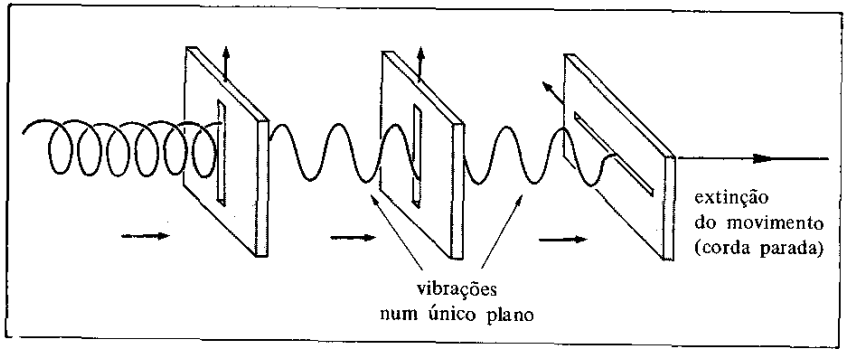
Pode-se obter uma placa de polaróide utilizando celulóide contendo moléculas orientadas de iodo-quinona. Essa orientação pode ser feita colocando as placas (ainda no estado pastoso) contendo o soluto num campo magnético intenso.

As placas de polaróide "parecem" placas de celulóide ligeiramente escura.



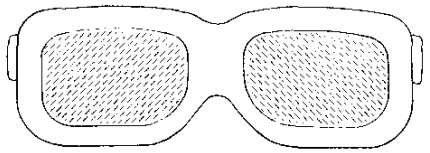
Quando a luz natural atravessa um polaróide, já emerge luz polarizada. Colocando-se outro polaróide logo adiante, com moléculas orientadas na mesma direção, a luz polarizada atravessa a segunda placa, pois as vibrações não são retidas. Mas, se a placa tiver moléculas em direção ortogonal nenhuma propagação será observada através do polaróide (no desenho é o 3.º polaróide).

Pode-se fazer uma analogia com o sistema de cordas e tábuas com frestas.



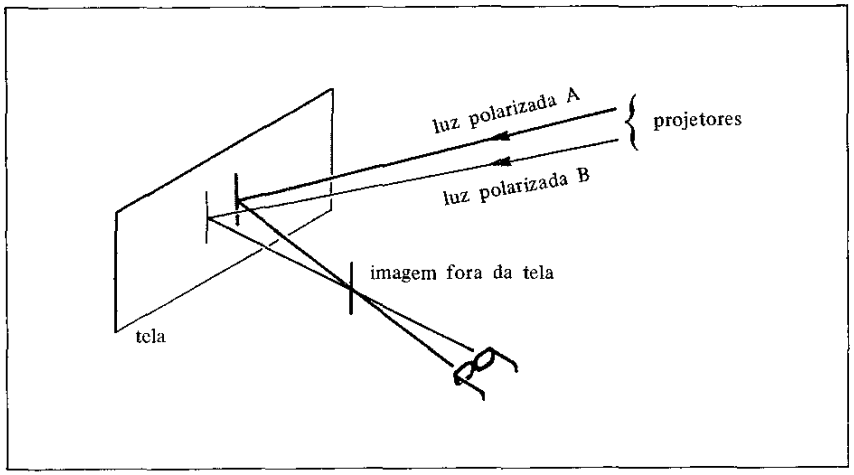
Um polaróide "filtra" a luz. Assim os polaróides são utilizados como "quebra-sol" diante dos pára-brisa de automóveis, pois elimina praticamente o fenômeno da ofuscação.

Outra aplicação dos polaróides é na confecção de *óculos para filmes* de 3.ª dimensão (3D). Os polaróides nestes óculos são colocados em posições ortogonais.



A luz que penetra num olho tem plano diferente daquele que incide no outro olho.

Existem 2 projetores que incidem na tela luz polarizada em posições ortogonais. O espectador *sem os óculos* vê a imagem toda "borrada" na tela, pois para cada *linha* projetam-se *duas linhas* com luz polarizada em posições ortogonais.



Em virtude dos óculos o espectador "enxerga" *num olho* a *luz A* e no *outro olho* a *luz B*. Tem-se a formação da *imagem virtual* no cruzamento da luz A com B, ou seja, fora da tela. Este é o princípio dos filmes em 3D.

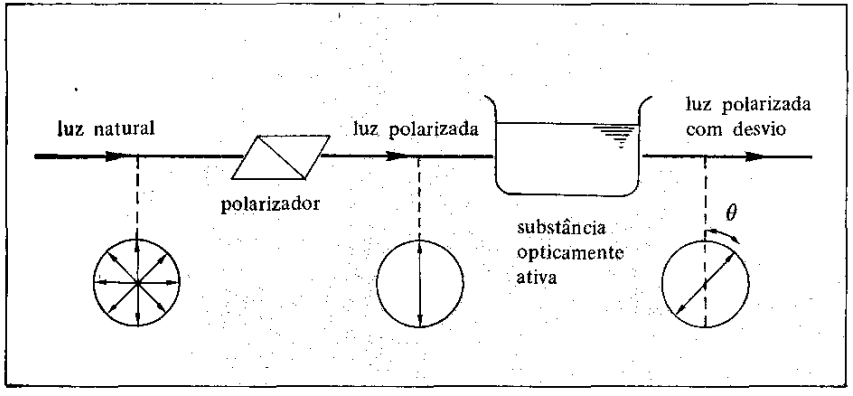
Logo, caolho não assiste filme em 3D.

3) SUBSTÂNCIAS OPTICAMENTE ATIVAS

Já vimos o que é luz polarizada e também alguns métodos para polarizar a luz.

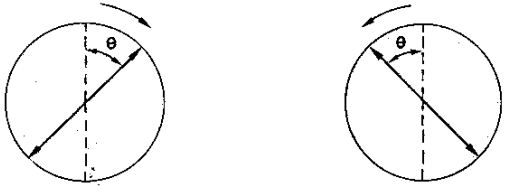
Vamos fazer com que a luz polarizada atravesse *cristais transparentes* ou *soluções contendo substâncias orgânicas.*

Verifica-se que alguns desses materiais podem produzir um *desvio* no plano da luz polarizada (chamaremos de p.l.p.).



As substâncias capazes de produzir desvios no p.l.p. são denominadas substâncias *opticamente ativas.*

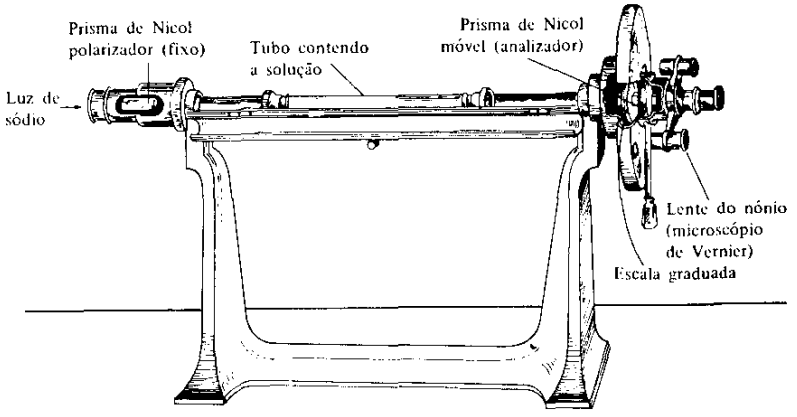
Quando o desvio é para a direita (no sentido horário) dizemos que a substância é dextrógera e convencionamos por *d* ou (+). Se o desvio é para a esquerda (no sentido anti-horário) dizemos que a substância é levógera: *l* ou (-).



substância dextrógira d ou (+)

substância levógira (l) ou (-)

O aparelho utilizado para medir os desvios do p.l.p. é chamado *polarímetro.*

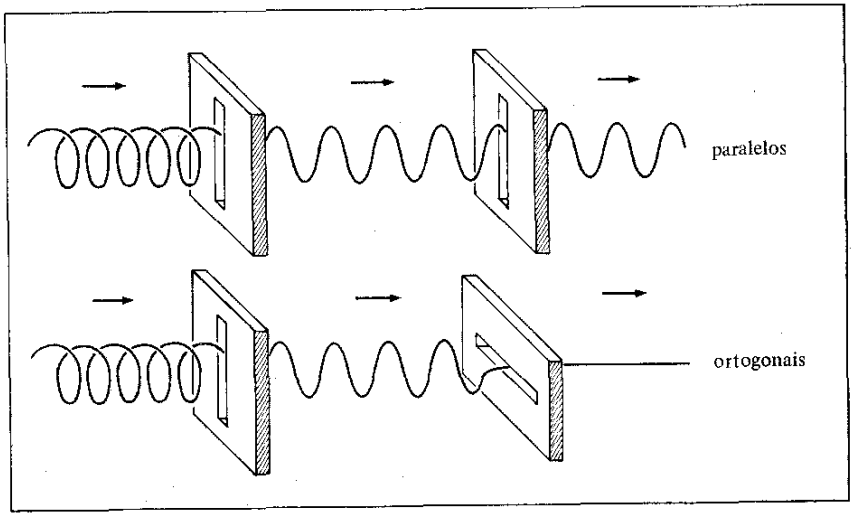


Polarímetro

O polarímetro possui *dois* prismas de Nicol. O primeiro é chamado *Nicol polarizador sendo fixo,* e sua finalidade é de apenas polarizar a luz.

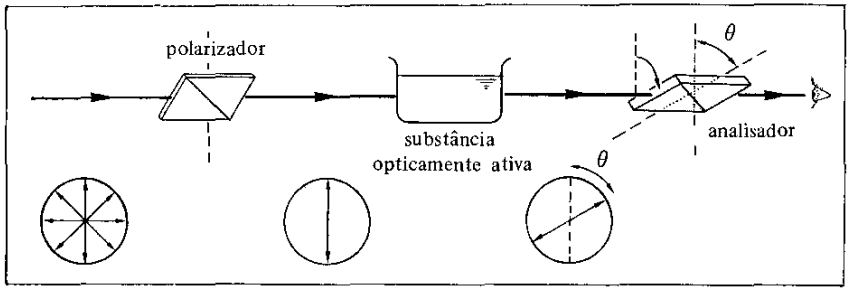
O segundo prisma é móvel sendo chamado Nicol analisador. Quando o polarímetro está vazio, a luz atravessa integralmente o prisma analisador, se este estiver em posição paralela com o prisma polarizador. Se os prismas estiverem em posições ortogonais, a luz será totalmente interrompida no prisma analisador.

Comparemos novamente com o sistema de cordas e frestas:

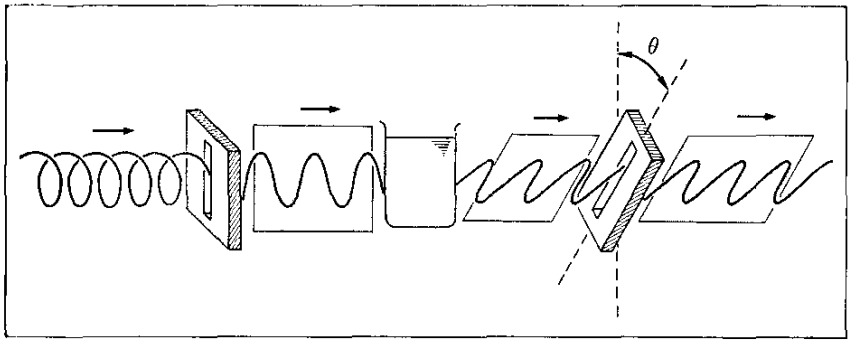


Quando se coloca uma substância opticamente ativa haverá uma rotação no plano de vibração; se o analisador for girado de certo ângulo θ podemos "ver" novamente a luz com a máxima intensidade. Teremos então a leitura do ângulo θ que é o desvio do p.l.p.

Esquematicamente temos:



Fazendo uma analogia com o sistema de corda:

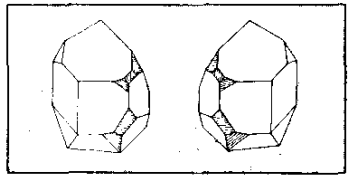


Quais são as substâncias opticamente ativas?

A atividade óptica se manifesta nos seguintes casos:

a) Quando nos cristais, este deve ser assimétrico, ou seja, não ter nenhum plano de simetria.

Como exemplo temos os cristais de quartzo.



Quando um cristal assimétrico corresponde à imagem especular do outro (como se estivesse em frente ao espelho), dizemos que o par de cristais são hemiédricos. Os cristais assimétricos possuem a capacidade de desviar o p.l.p. em sentidos opostos. Se um deles é dextrógiro o outro é lovógiro.

b) Em 1815 o físico francês Biot verificou que existem determinados *compostos orgânicos naturais* que em solução aquosa eram capazes de produzir desvios no p.l.p.

Em 1848, Louis Pasteur conseguiu comprovar que determinados *produtos naturais opticamente inativos* podiam ser *separados* e seus componentes *apresentarem atividades ópticas.*

Na época conheciam-se dois ácidos tartáricos (obtidos da indústria do vinho): ácido d-tartárico (dextrógiro) e o ácido tartárico racêmico (inativo).

Cristalizando o ácido tartárico racêmico, Pasteur conseguiu dele, separar o ácido d-tartárico e o ácido l-tartárico (até então desconhecido).

Verificou ainda que misturando-se os ácidos *d* e *l* em proporções iguais obtinha-se uma solução opticamente inativa.

Por causa disso, todas as misturas análogas são hoje denominadas *misturas racêmicas.*

Em 1874 os cientistas Le Bel (França) e Van't Hoff (Holanda), independentemente, sugeriram que: "*O átomo de carbono ocupa o centro de um tetraedro regular e suas valências dirigem-se para os vértices*". (Veremos adiante que desta forma as previsões dos isômeros são coerentes.)

Esta teoria, desenvolvida para ir ao encontro aos trabalhos já desenvolvidos no campo da isomeria óptica, veio assegurar e confirmar que:

> **A *atividade óptica* de uma substância está diretamente relacionada com a presença de *moléculas assimétricas.***

Resumindo: As substâncias são opticamente ativas quando:

a) possuem *assimetria cristalina* (quando se trata de cristais) ou

b) possuem *assimetria molecular* (quando se trata de soluções).

O que é, afinal de contas, uma molécula assimétrica?

Bem, em primeiro lugar vamos falar de "*objetos assimétricos*".

São objetos que não possuem nenhum plano de simetria.

Objetos deste tipo *sempre existem aos pares.*

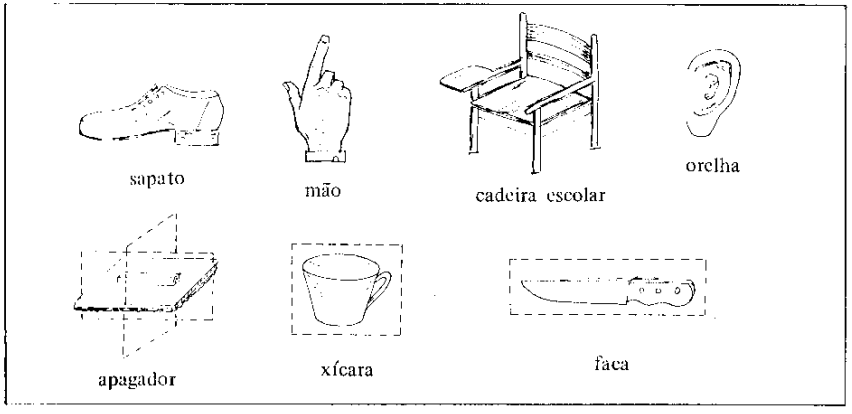
Exemplo: *o sapato.*

O sapato do pé direito não serve no esquerdo e vice-versa. Logo o par de sapatos são formas diferentes, ou sejam, não coincidentes. Observe ainda que o sapato do pé direito diante de um espelho, a imagem é um sapato do pé esquerdo.

Dizemos que o par de sapatos constitui um par de enatiomorfos.

Todos os objetos que não têm *nenhum* plano de simetria sempre existe aos pares, uma imagem especular do outro.

Se o objeto tiver 1 plano de simetria, então a imagem especular será coincidente com a estrutura do objeto.



O sapato, a mão, a carteira escolar, a orelha, etc, saõ objetos que não possuem nenhum plano de simetria. Então eles sempre existirão aos pares: uma *dextro* e outra *levo*.

Por exemplo: um canhoto gostaria de ter uma carteira escolar que fosse a imagem especular daquela do desenho.

Uma orelha do lado esquerdo (que é do desenho) não serve para ser transplantada no lado direito!

Já, o apagador, xícara, faca, etc possuem pelo *menos 1 plano de simetria.* Então não existe xícara para canhoto, apagador para mão esquerda, etc. A imagem especular seria idêntica ao objeto.

Agora podemos definir o que é uma *molécula assimétrica.*

> *Molécula assimétrica* **é aquela que** *não possui nenhum plano de simetria.*

É coerente afirmar (comparando com objetos) que toda molécula assimétrica tem a imagem especular não coincidente. O par destas estruturas é denominado *par de enantiomorfos* ou *antípodas ópticas.*

Verificou-se também que, se um é *levógiro* a estrutura enantimorfa é *dextrógira* e vice-versa.

Após detalhadas adaptações da teoria de Le Bel e Van't Hoff verificou-se que a molécula é assimétrica quando:

> **a) possui carbono assimétrico C* (indica-se com asterisco).**
> **b) Em certos casos de cadeia cíclica.**
> **c) Em certos compostos de estrutura** $\diagdown C = C = C \diagup$ **denominados alênicos.**

À medida que vamos apresentando os casos de isomeria iremos explicando porque essas estruturas conduzem a uma assimetria molecular.

4) ISOMERIA ÓPTICA COM 1 ÁTOMO DE CARBONO ASSIMÉTRICO (1 C*)

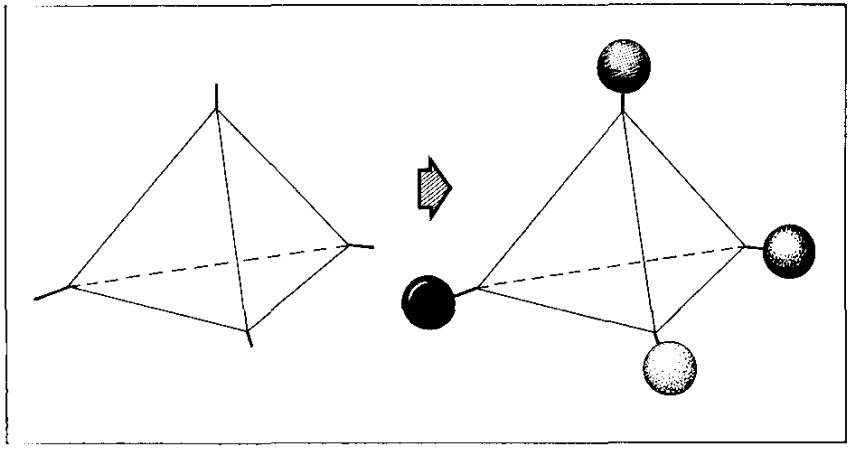
Vamos definir *carbono assimétrico.* É o átomo de carbono *saturado* (hibridação sp^3) *pertencente à cadeia aberta*, e com os *quatro radicais diferentes entre si.*

$$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ R_1 - C^* - R_3 \\ | \\ R_4 \end{array} \qquad R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$$

Com esta estrutura a molécula não possui *nenhum plano de simetria* e sua imagem especular terá estrutura não coincidente.

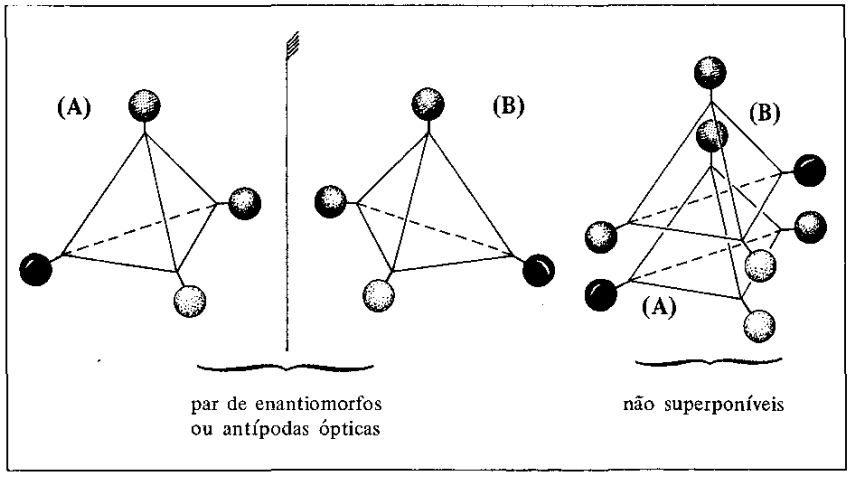
Para que você possa visualizar melhor construa um tetraedro de arame com 4 pontas como indica a figura seguinte. Coloque em cada ponta *esferas de cores diferentes.*

As esferas estão representando radicais diferentes.



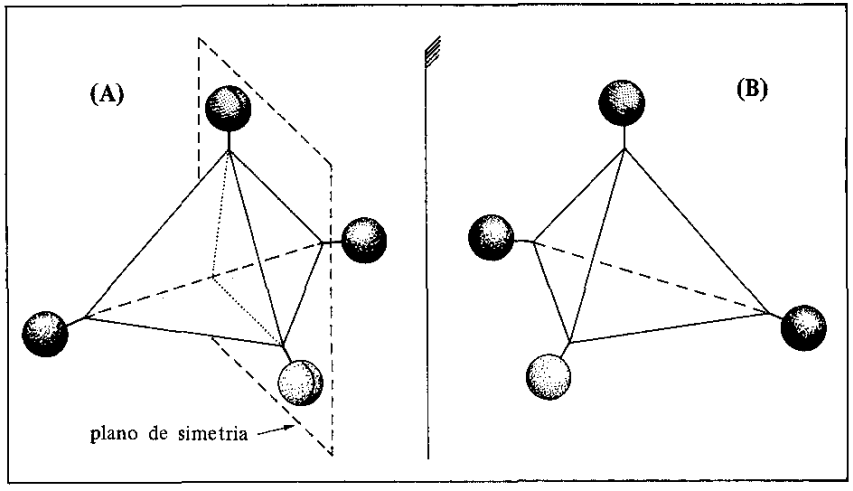
Você já percebeu que se as esferas são diferentes, não existe nenhum plano de simetria.

Então, a estrutura correspondente à imagem especular será não coincidente.

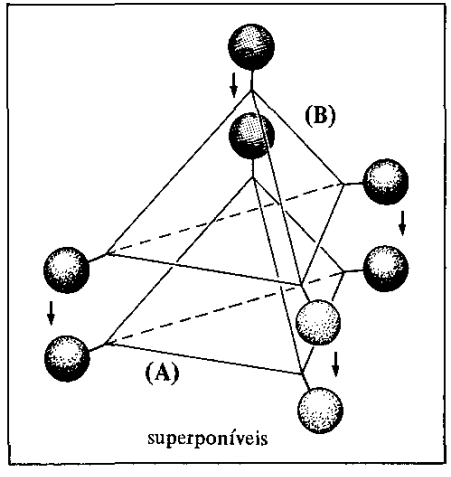


Veja que tentando uma superposição somente 2 radicais podem se justapor, os outros 2 radicais ficarão em posições opostas.

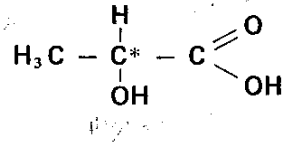
No entanto, se existirem 2 radicais iguais, cada estrutura terá um plano de simetria e as duas estruturas serão coincidentes, concluindo-se que no espaço só existe *uma única estrutura.*



Vê-se nitidamente que *se 2 radicais forem iguais* as *estruturas também são iguais*. Por outro lado, a existência de um plano de simetria já assegura que o composto é opticamente inativo.



Seja o ácido lático que é o ácido α - hidroxi – propanóico.

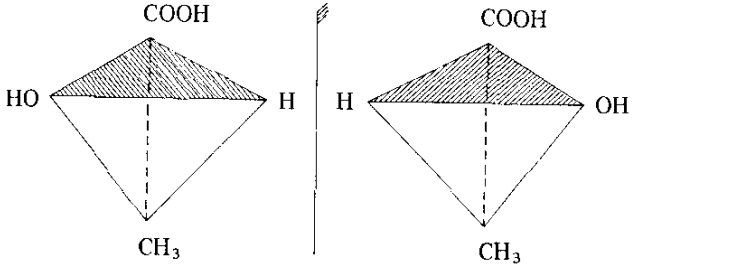


Observe que esta molécula possui um átomo de carbono assimétrico. Os radicais ligados ao carbono assimétrico são diferentes, H_3C–, H–, HO– e HOOC–. Realmente não se repete nenhum radical. Isto assegura que a molécula é assimétrica e *existe* na realidade um *par de moléculas*, uma imagem especular da outra, denominadas *par de enantiomorfos* ou *antípodas ópticas.*

Uma das estruturas é capaz de desviar o p.l.p. no sentido horário (+) e será denominada ácido d-lático ou ácido (+) lático; a outra estrutura que corresponde à sua imagem especular será o ácido l-lático ou ácido (-) lático.

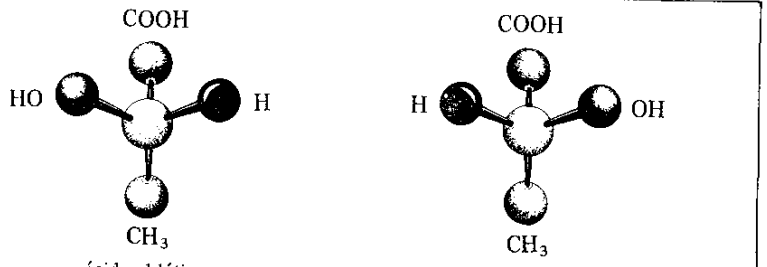
Vejamos as estruturas destes ácidos.

a) Segundo a representação de Le Bel e Van't Hoff.



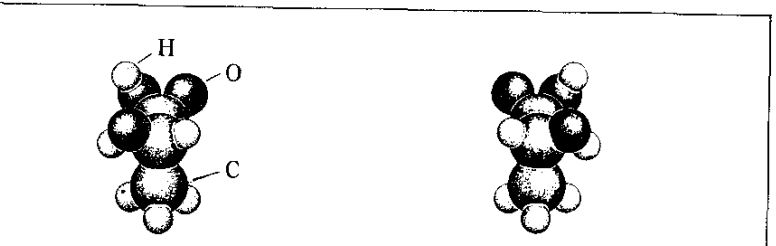
ácido d-lático ácido l-lático

b) Segundo o modelo pau e bola.



ácido d-lático ácido l-lático

c) Segundo o modelo de Stuart.



ácido d-lático ácido l-lático

Pode-se misturar os ácidos d-lático e l-lático em proporções iguais numa solução. Em seguida podemos cristalizá-los e obteremos cristais de propriedades diferentes dos ácidos *d* ou *l*. A mistura d-l é opticamente inativa e "impropriamente" considerado outro isômero óptico, tendo em vista as diferentes propriedades. Ela é chamada *ácido d-l-lático* ou ácido *lático racêmico.*

Repare nas propriedades dos ácidos lácticos:

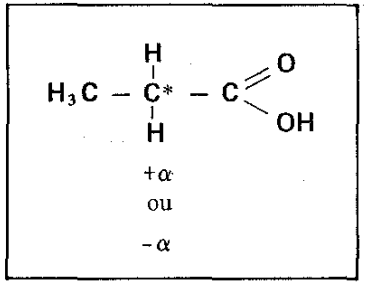
Ácidos	P.F. °C	rotação específica [α]
d-lático	52,8	+2,6
l-lático	52,8	-2,6
dl-lático	16,8	zero

Veja que entre os ácidos d-lático e l-lático a única diferença está no poder rotatório do plano da luz polarizada. Aliás, todas outras propriedades físicas e químicas são idênticas. Já o racêmico (d-l) apresenta muitas propriedades diferentes dos isômeros ativos.

Foi constatado experimentalmente que se os isômeros são antípodas ópticas, então, a única diferença entre eles está no desvio do p.l.p. Ainda, esses desvios são simétricos para o par de enatiomorfos.

Resumindo: No caso de existir apenas 1 C* teremos 3 isômeros: o *d*, o *l* e o *d-l.*

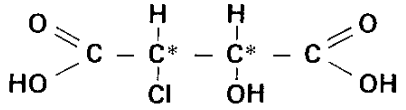
O C* terá a capacidade de desviar o p.l.p. no sentido horário (+α) ou no sentido anti-horário (-α).



Toda vez que *existe um par de enantiomorfos* está claro que deles *resultará o racêmico.*

5) ISOMERIA ÓPTICA COM 2 ÁTOMOS DE C* DIFERENTES

Seja o ácido 2 - cloro – 3 - hidroxi – succínico.



Estamos diante de 2 C* diferentes. Cada átomo de C* é o centro de assimetria e tem a capacidade de produzir um desvio no p.l.p. Vamos admitir que o primeiro C* tenha a capacidade ±a e o segundo C* tenha a capacidade ±b.

Temos as seguintes combinações:

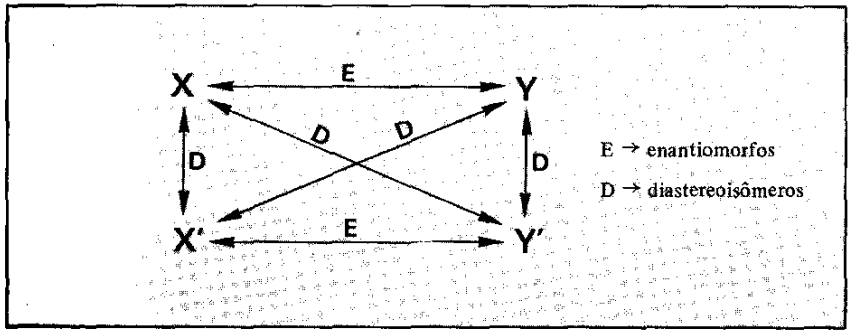
+a	+b	isômero X	+(a + b)	forma dl
-a	-b	isômero Y	-(a + b)	
+a	-b	isômero X'	+(a - b)	forma d'l'
-a	+b	isômero Y'	-(a - b)	

Ao todo são 4 isômeros opticamente ativos: X, Y, X' e Y'.

Repare também que são 2 pares de enantiomorfos; de cada par resulta um racêmico (dl e d'l') que são obtidos misturando-se os antípodas em proporções iguais.

Define-se *diastereoisômeros* os isômeros ópticos com *2 ou mais C** e que não sejam enantiomorfos.

Entre os isômeros citados temos:



Os isômeros X e Y possuem desvios simétricos +(a + b) e -(a + b) e portanto são enantiomorfos.

Os isômeros X e X' possuem desvios +(a + b) e +(a - b), eles são diastereoisômeros.

Resumindo: Com 2 C* diferentes temos ao todo:

a) 4 isômeros opticamente ativos
b) 2 racêmicos

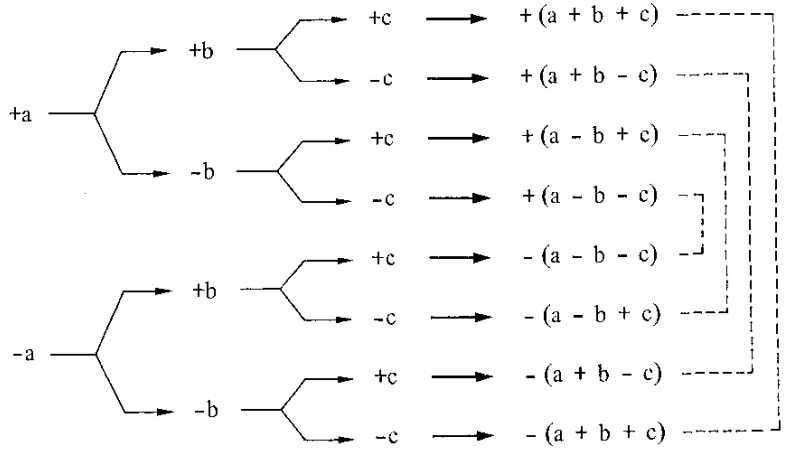
} Total de 6 isômeros.

6) ISOMERIA ÓPTICA COM N C* DIFERENTES

Seja a cadeia de 3 C* diferentes.

$$C_1^* - C_2^* - C_3^*$$
$$\pm a \quad \pm b \quad \pm c$$ } contribuições de cada C*

Os possíveis desvios produzidos pelas moléculas são as possíveis combinações desses desvios parciais.



São ao todo 8 isômeros opticamente ativos; se aumentarmos mais 1 C*, cada isômero irá combinar com o desvio parcial do novo C* que poderá ser +d ou -d; então vai duplicar o número de isômeros ativos.

Aumentando mais 1 C*, pelo mesmo raciocínio, irá duplicar o número de isômeros ativos, e assim sucessivamente.

O número de isômeros opticamente ativos é dada pela fórmula de Van't Hoff: $\boxed{2^n}$, sendo n o número de C* diferentes.

$$1\ C^* \longrightarrow 2 \longrightarrow 2$$

$$2\ C^* \longrightarrow \underbrace{2 \times 2}_{2} \longrightarrow 2^2$$

$$3\ C^* \longrightarrow \underbrace{2 \times 2 \times 2}_{3} \longrightarrow 2^3$$

$$n\ C^* \longrightarrow \underbrace{2 \times 2 \times 2 \times \cdots \times 2}_{n} \longrightarrow 2^n$$

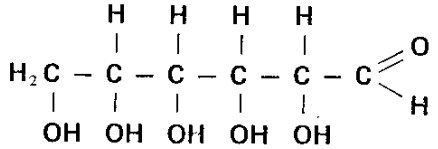
Cada isômero ativo tem o seu par enantiomorfo; então o número de racêmicos será $2^n \div 2$ ou seja, $\boxed{2^{n-1}}$.

Somando os ativos e os racêmicos temos:

Total de isômeros: $2^n + 2^{n-1} = 2^{n-1}(2 + 1) = \boxed{3 \cdot 2^{n-1}}$.

Exemplo:

Quantos isômeros opticamente ativos e racêmicos tem o composto de fórmula



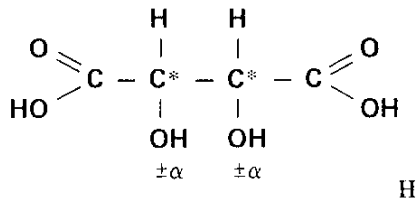
Veja que apenas os 4 C centrais são assimétricos. Então n = 4.

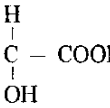
isômeros ativos → $2^4 = 16$
racêmicos → $2^3 = 8$
} Total de 24 isômeros

7) ISOMERIA ÓPTICA COM C* EQUIVALENTES

Os carbonos assimétricos equivalentes possuem os 4 radicais 2 a 2 iguais.

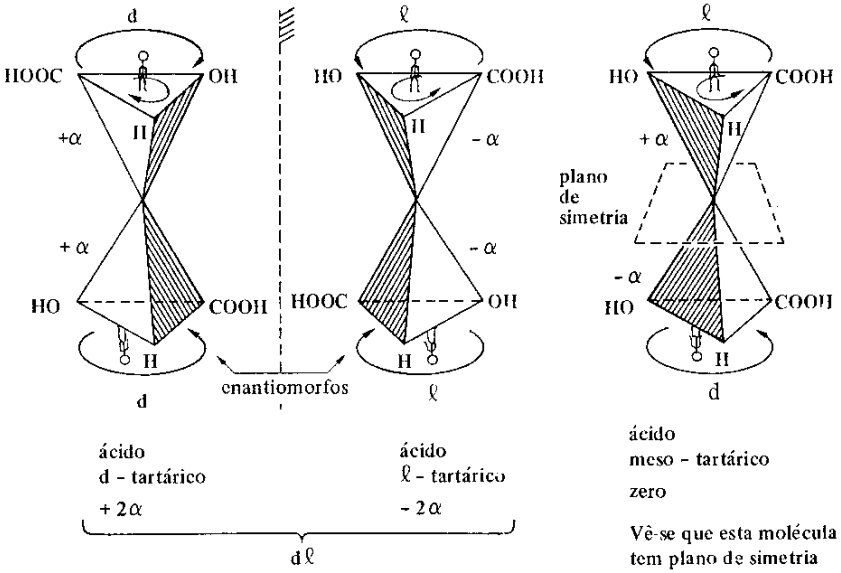
Exemplo: ácido tartárico (di - hidroxi – succínico)



Cada C* possui os radicais: H–, HO–, HOOC– e 

Também cada C* contribui com o desvio parcial $\pm\alpha$.

Segundo as fórmulas de projeção temos:



Em cada tetraedro examine a face que possui os radicais –COOH, –OH e –H. Vamos seguir os radicais nessa ordem: carboxila, hidroxila e hidrogênio. Se a seqüência for no sentido horário, convencionemos que o carbono é dextrógiro (+α); se for anti-horário será levógiro (-α). Fique em pé nas faces como indicam as figuras.

No ácido d-tartárico ambos os C* são dextrógiros; no ácido l-tartárico ambos os C* são levógiros. Já no ácido meso-tartárico um C* é dextrógiro (inferior) enquanto o outro é levógiro (superior).

Vê-se também que os ácidos *d* e *l* são enantiomorfos, donde concluímos a existência do racêmico dl.

O ácido meso-tartárico tem desvio total *zero*, pois é a soma de $+\alpha$ e $-\alpha$. Se você se esforçar um pouco concluirá também que a imagem especular do *meso* é outra molécula idêntica, de cabeça para baixo. Então só existe uma forma *meso*.

De fato, a estrutura meso *tem plano de simetria* e por isso é opticamente inativa.

Conclusão:

Existem 4 isômeros ópticos para o ácido tartárico e assim o será para todos os compostos com 2 C* equivalentes.

ácido d-tartárico → $+\alpha$ $+\alpha$ → $+2\alpha$
ácido l-tartárico → $-\alpha$ $-\alpha$ → -2α
ácido dl-tartárico → mistura de $+2\alpha$ e -2α → zero
ácido meso tartárico → $+\alpha$ $-\alpha$ → zero

Eis algumas propriedades desses ácidos:

Ácidos	P.F.	densidade	solubilidade em 100g de H_2O	poder rotatório específico $[\alpha]^D_{20°C}$
d	170°C	1,76	139 g	+12°
l	170°C	1,76	139 g	-12°
dl	206°C	1,69	21 g	0
meso	140°C	1,67	125 g	0

Mais uma vez, reparem que no par de enantiomorfos as propriedades físicas e químicas são iguais exceto para os desvios do p.l.p.

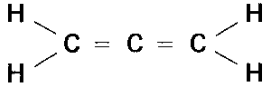
8) ISOMERIA ÓPTICA SEM C* ASSIMÉTRICO

Vimos que a atividade óptica é decorrente da *assimetria molecular*. Isto quer dizer que se a *molécula não tem nenhum plano de simetria* ela é capaz de *desviar o p.l.p.*

É óbvio, e isto foi provado, que se a molécula tem C*, pode-se assegurar que esta molécula é assimétrica. Mas existem *moléculas sem C** e que *não possuem* plano de simetria.

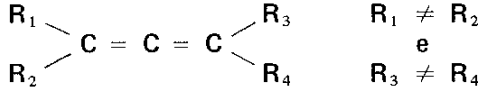
a) NOS ALÊNICOS

O aleno é o mais simples dos alcadienos:

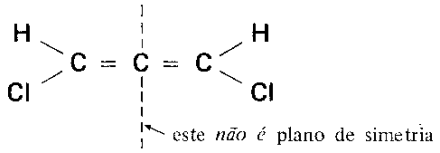


Substituindo-se os H por radicais temos os compostos chamados alênicos.

É necessário que nos alênicos opticamente ativos tenhamos ainda

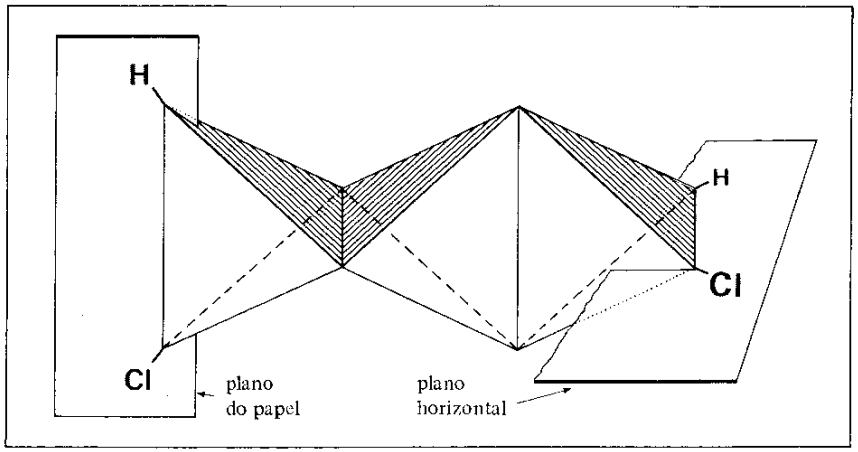


Seja o 1, 3 - dicloro – aleno.

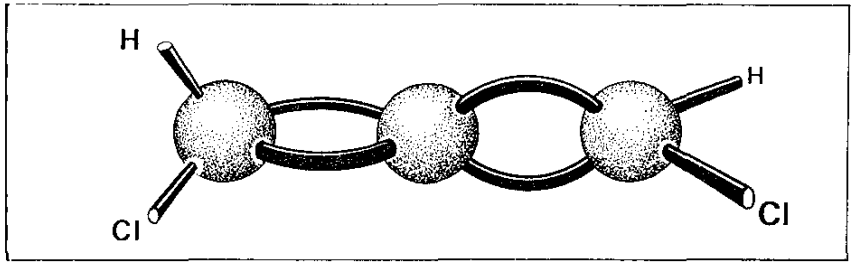


A primeira vista tem-se a impressão de que o plano indicado na fórmula é de simetria.

Utilizando as estruturas de Le Bel e Van't Hoff.



ou os modelos "pau e bola"



Você já se convenceu de que esta molécula não tem nenhum plano de simetria; então ela é opticamente ativa.

A esta altura dos acontecimentos você aceita que deve existir o seu enantiomorfo e conseqüentemente o racêmico que é a mistura de *d* e *l* em proporções iguais.

Logo, existem 3 isômeros ópticos para o 1, 3 - dicloro – aleno:

I) *d*

II) *l*

III) *dl*

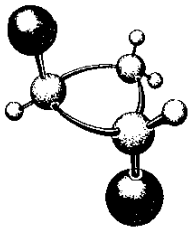
b) NOS COMPOSTOS DE CADEIA CÍCLICA

Os compostos de *cadeia aberta* contendo *carbonos saturados e não assimétricos* **não possuem** *isômeros ópticos* em virtude da *livre rotação* dos átomos quando só possuem simples ligações.

Mas a cadeia cíclica *impede* a livre rotação e poderemos ter muitas vezes *moléculas assimétricas.*

Exemplos:

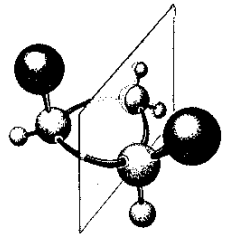
I) trans - 1, 2 - dicloro – propano



esta molécula não tem plano de simetria } temos então → d, l, dl

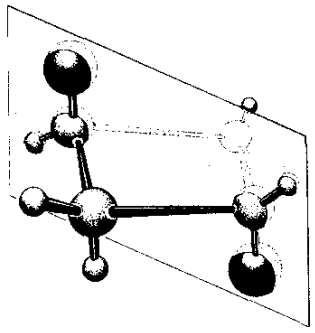
II) cis - 1, 2 - dicloro – propano

esta molécula tem plano de simetria } ela não tem isômeros ópticos



Às vezes a forma *trans* pode ter plano de simetria.

III) trans - 1, 3 - dicloro – ciclobutano.



Esta molécula tem plano de simetria – logo *não possui* isômeros ópticos.

9) SEPARAÇÃO DE MISTURAS RACÊMICAS

Existem 3 métodos fundamentais para separação das misturas racêmicas: mecânico, biológico e o químico.

a) PROCESSO MECÂNICO

Este foi o primeiro método que se aplicou para separar os componentes *d* e *l* do ácido tartárico racêmico.

Aliás foi assim que Pasteur descobriu o ácido l-lático.

Consiste numa cristalização cuidadosa (em condições especiais) da mistura racêmica. Os *cristais* assim obtidos *devem ser diferentes* e de *tamanho apreciável* para que se possa separá-los por *catação.*

O processo é muito restrito a apenas algumas misturas dl porque nem sempre os cristais *d* são diferentes dos cristais *l*.

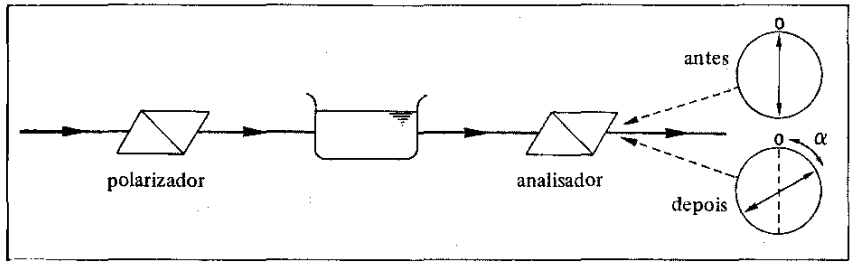
b) PROCESSO BIOLÓGICO

Se numa *mistura racêmica* colocarmos *determinadas bactérias,* elas poderão *atacar uma das formas preferencialmente.*

Pasteur verificou que num frasco velho de ácido tartárico racêmico que continha um bolor verde (bactérias), o ácido apresentava-se levógiro. É que as bactérias haviam atacado o ácido d-tartárico preferencialmente.

As proteínas produzem por hidrólise os compostos denominados de α-amino ácidos que são, geralmente, opticamente ativos. As proteínas são produtos naturais e geralmente são racêmicas (dl). As bactérias alimentam-se de proteínas e normalmente têm preferência por uma das formas. Este método foi usado por muito tempo para verificar se uma proteína era realmente inativa ou se era uma forma d-l.

Pode-se acompanhar o ataque das bactérias examinando a solução num polarímetro. A solução que inicialmente é inativa torna-se dextrógira ou levógira conforme o ataque das formas *l* ou *d*, respectivamente.



Muitas vezes, as bactérias, após atacarem uma das formas começa a atacar o seu antípoda. Se estivermos acompanhando o ataque pelo polarímetro, descobriremos quando um dos antípodas já foi totalmente atacado: é quando o α for máximo.

Então, nesse momento jogamos um "veneno" na solução para aniquilar as bactérias. Teremos então um dos isômeros isolado.

Porém, eis os inconvenientes desse método:

I) Nem todas as misturas dl têm um dos isômeros preferencial ao ataque das bactérias.

II) Sempre uma das formas (*d* ou *l*) é sacrificada.

c) MÉTODO QUÍMICO

Vamos fazer a reação de uma mistura dl com um reagente d_1 (poderia ser l_1).

Teremos 2 produtos:

$$dl + d_1 \longrightarrow \begin{cases} dd_1 \\ \text{e} \\ ld_1 \end{cases}$$

Os produtos dd_1 e ld_1 não são enantiomorfos, ambos são opticamente ativos. Eles são diastereoisômeros.

Tratando-se de diastereoisômeros possuem pelo menos 2 C* assimétricos com rotações diferentes. Por assim serem, as formas dd_1 e ld_1 cristalizam-se de modos diferentes. Possuem ainda solubilidade e ponto de fusão diferentes. Isto se traduz numa fácil separação. Uma vez separados dd_1 e ld_1 podemos recuperar as formas *d* e *l*.

Exemplo:

Seja o ácido *dl-tartárico* (*racêmico*).

Vamos atacá-lo com a *d-estriquinina.*

A estriquinina é uma base orgânica.

ácido dl-tartárico + d-estriquinina ⟶ $\underbrace{\text{d-tartarato de d-estriquinina}}_{dd_1}$ + $\underbrace{\text{l-tartarato de d-estriquinina}}_{ld_1}$

As formas dd_1 e ld_1 são separáveis por cristalização fracionada.

A seguir, tratando-os com ácido clorídrico, regeneram-se os ácidos d-tartárico e l-tartárico, isoladamente.

d-tartarato de d-estriquinina + HCl ⟶

cloreto de d-estriquinina + ácido d-tartárico

l-tartarato de d-estriquinina + HCl ⟶

cloreto de d-estriquinina + ácido l-tartárico

Esse método é aplicável a quaisquer misturas dl.

10) PODER ROTATÓRIO ESPECÍFICO → $[\alpha]$

Verificou-se experimentalmente que o ângulo θ, de desvio do plano da luz polarizada (p.l.p.) depende de 5 fatores para determinada substância:

a) da concentração da substância → c
b) da espessura da solução → l
c) da natureza da luz
d) da natureza do solvente
e) da temperatura

Normalmente, fixam-se as três últimas variáveis.

luz → utiliza-se a luz de sódio de radiação correspondente à raia D.

solvente → de preferência utiliza-se água. Caso o composto seja insolúvel na água pode-se empregar outro solvente (álcool, éter, benzeno, etc), mas, é preciso indicá-lo.

temperatura → usualmente é de 20°C

Fixadas as três variáveis o ângulo θ obedece à fórmula:

$$\theta = [\alpha] \cdot c \cdot l$$

onde c → concentração expressa em g/ml
l → espessura da solução expressa em decímetros
$[\alpha]$ → poder rotatório específico

O $[\alpha]$ é uma *constante*, característica da substância. É o ângulo de desvio do p.l.p. para uma solução padrão.

A solução padrão é:

c = 1 g/ml
l = 1 dm
luz de sódio raia D
solvente água (ou outro orgânico)
a 20°C

Quando se lê numa tabela que a glicose tem poder rotatório específico $[\alpha]_D^{20°C} = +52°$, isto quer dizer que utilizando-se no polarímetro, uma solução de glicose de:

a) concentração 1 g/ml
b) espessura 1 dm
c) luz de sódio raia D
d) solvente água
e) a 20°C

teremos uma leitura com um desvio horário de 52°.

Exercício:

Qual é o ângulo θ lido no polarímetro quando se utiliza uma solução de glicose de concentração 0,8 g/ml, com uma espessura de 15 cm e outras variáveis na condição padrão?

Dado $[\alpha]_D^{20°C} = +52°$.

$$\theta = [\alpha] \cdot c \cdot l$$
$$\theta = +52 \times 0{,}8 \times 1{,}5$$
$$\theta = +62{,}4°$$

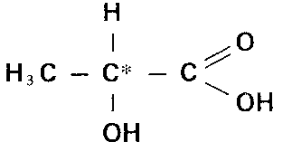
11) RACEMIZAÇÃO

Seja o ácido d-lático. Se conseguirmos transformar metade do ácido d-lático em ácido l-lático, teremos uma mistura racêmica opticamente inativa. O processo é chamado *racemização.*

Quando se aquece o ácido d-tartárico a 165°C, uma parte de suas moléculas transforma-se em ácido l-tartárico, não exatamente 50%. Dizemos que ocorreu uma *racemização parcial.*

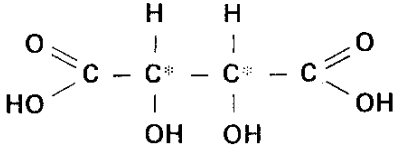
Qual é o mecanismo da racemização?

Os ácidos lático e tartárico podem sofrer racemizações:



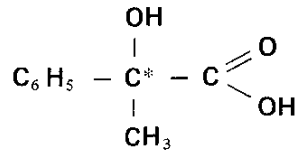
(ácido lático)

e



(ácido tartárico)

Já, o ácido atrolático não é capaz de racemizar-se.

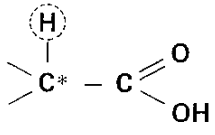


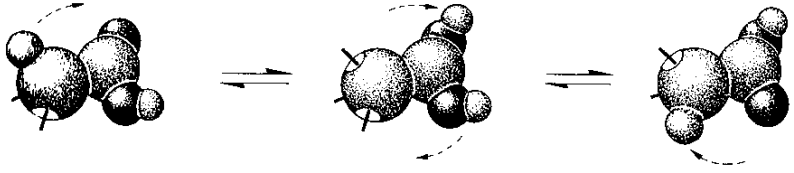
A explicação é esta: *os ácidos lático* e *tartárico possuem radical –H no carbono assimétrico*, enquanto o ácido atrolático não possui.

E, qual é a função desse hidrogênio?

Vejamos nos modelos:

Seja um radical

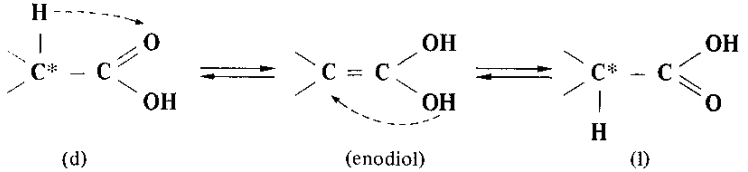




(forma d) (enodiol) (forma l)

O –H ligado ao C* pode saltar ao *oxigênio* da carboxila, isto é, uma *enolização*. Pode ser que o outro *hidrogênio* (inferior) possa voltar e teremos a forma antípoda.

Esquematicamente seria:



(d) (enodiol) (l)

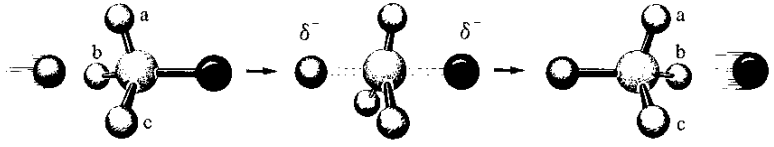
Resumindo:

> **Racemização é a transformação de 50% de um composto no seu antípoda óptico resultando a mistura dl (racêmica).**
>
> **Somente as moléculas com H no C* podem racemizar-se.**

12) INVERSÃO DE WALDEN

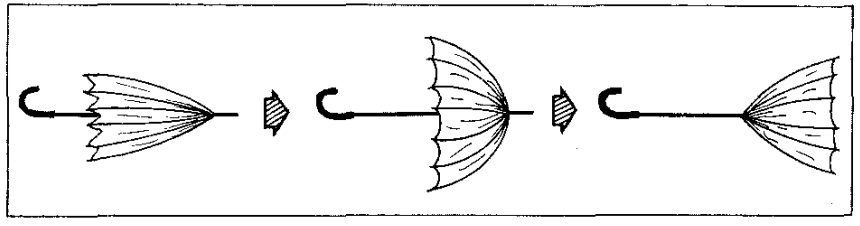
Veja um *ânion* OH^- atacando um *derivado halogenado.*

Examinemos as seqüências das reações:



(I) antes (II) transição (III) depois

O que estamos presenciando é como abrir um guarda-chuva no meio de um vento muito forte que, de repente, ela até vira.

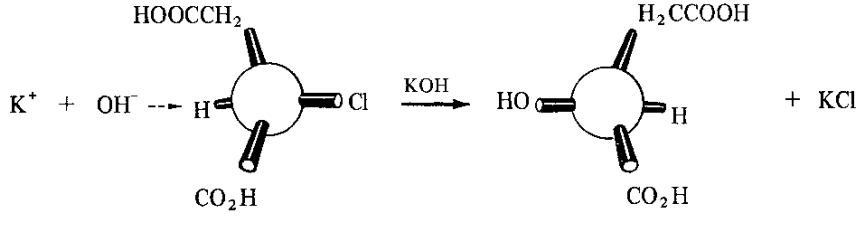


Pois bem, o *conjunto dos radicais a, b e c* na molécula desenhada sofre uma *mudança total* de posição em relação ao outro radical. Diz-se que o produto possui os radicais a, b, c numa *configuração estereoquímica oposta.*

O fenômeno descrito é chamado *inversão de Walden.*

Exemplo:

Quando o ácido clorossuccínico é atacado por OH^- do KOH ocorre a inversão de Walden.



ácido l-clorossuccínico ácido d-málico

Geralmente um *composto dextrógiro* transforma-se em *composto levógiro* e *vice-versa*. No entanto, para ocorrer a inversão de Walden *não é necessária a mudança no sentido de rotação*, isto é, pode acontecer de um composto *d* continuar ainda *d*.

O fenômeno da inversão de Walden será melhor esclarecido no assunto mecanismo das reações. Trata-se de uma reação S_N2 (bimolecular).

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Qual é a distinção entre a isomeria plana e a isomeria espacial?

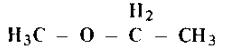
2) Quais os principais casos de isomeria plana?

3) Que se entende por mistura alelótropa?

4) Quantos isômeros planos existem com a fórmula C_6H_{14}?

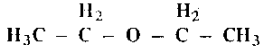
5) Quantos compostos cíclicos com 4 carbonos na cadeia cíclica e que sejam isômeros planos, existem com a fórmula $C_4H_6Cl_2$?

6) Escreva as fórmulas planas dos *isômeros funcionais* do éter de fórmula



(éter metil – etílico)

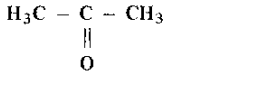
7) Escreva as fórmulas planas do isômero de compensação do composto:

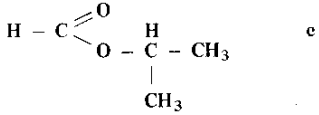


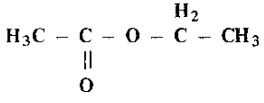
(éter dietílico)

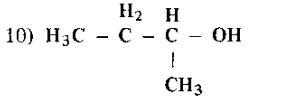
Que tipo de isomeria ocorre entre os seguintes compostos?

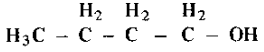
8) e

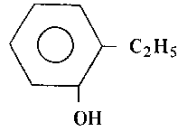


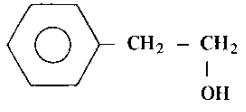
9)  e

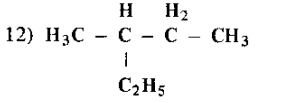


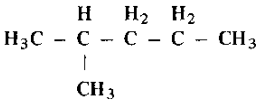
10)  e

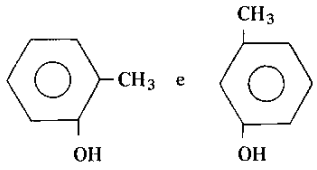


11)  e



12)  e



13) 

14) Sejam os compostos A e B representados pelos modelos de Stuart:

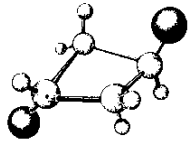
composto A

composto B

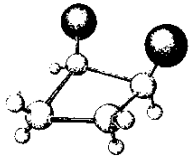
Os compostos A e B são

a) isômeros planos
b) isômeros espaciais
c) não são isômeros
d) nada se pode afirmar

15) Sejam os compostos X e Y representados pelos modelos "pau e bola".



composto X

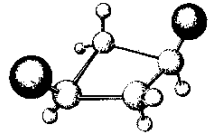


composto Y

Os compostos X e Y são:

a) isômeros planos
b) isômeros espaciais
c) não são isômeros
d) nada se pode afirmar

16) Repare os compostos X e Y do teste anterior. Agora veja a molécula Z.



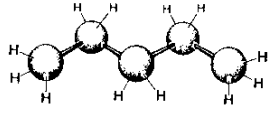
composto Z

Indique a afirmação falsa:

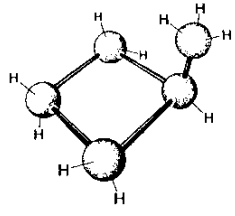
a) Y e Z são isômeros planos
b) X e Z são isômeros espaciais
c) X, Y e Z possuem a mesma fórmula molecular e portanto são isômeros entre si.
d) Y e Z são isômeros espaciais.

Questões 17 a 20.

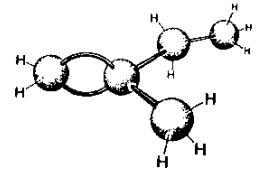
Sejam os seguintes compostos X, Y, Z, W e T.



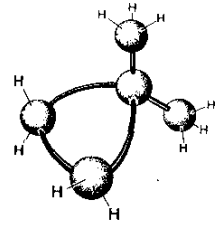
(X)



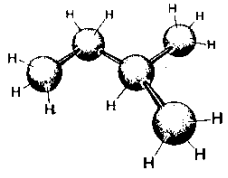
(Y)



(Z)



(W)



(T)

17) São isômeros de cadeia:

a) X e Y
b) X e Z
c) X e T
d) Z e T
e) todas as alternativas anteriores

18) São isômeros de núcleo:

a) X e Y
b) Z e W
c) W e T
d) X e T
e) Y e W

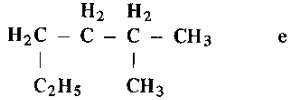
19) São isômeros de cadeia e núcleo:

a) Y e Z
b) W e Z
c) X e Y
d) as alternativas *a*, *b* e *c*
e) apenas as alternativas *a* e *b*

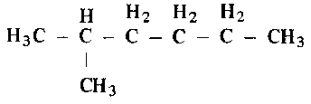
20) Não são isômeros:

a) X e Z
b) X e Y
c) T e Y
d) W e T
e) todas as alternativas anteriores

21) Entre os compostos:



e



Ocorre isomeria de:

a) cadeia
b) posição
c) núcleo
d) funcional
e) são iguais

22) O número total de isômeros planos com a fórmula C_3H_8O é:

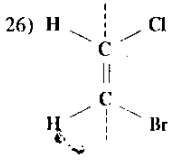
a) 3 d) 6
b) 4 e) 2
c) 5

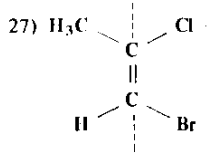
23) Quais os principais casos de isomeria espacial?

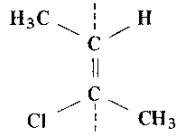
24) Que é isomeria geométrica?

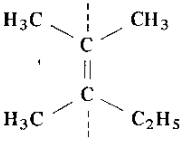
25) Que é isomeria Baeyeriana?

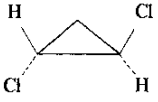
Nos compostos abaixo, responda se a estrutura é cis ou trans.

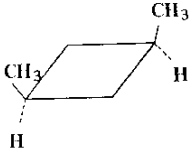
26) 

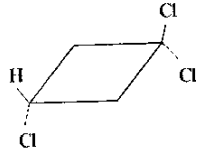
27) 

28) 

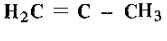
29) 

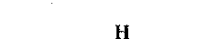
30) 

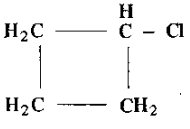
31) 

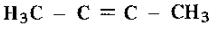
32) 

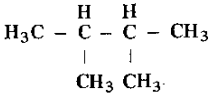
Indique os compostos que possuem isômeros cis-trans.

33) 

34) 

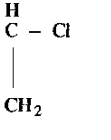
35) 

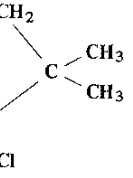
36) 

37) 

38)

39)

40) 

41) 

42) penteno - 1

43) penteno - 2

44) 2 - metil – penteno - 2

45) Qual é o nome do composto de fórmula C_4H_8 que possui isômeros cis-trans?

46) Qual é a diferença entre refração e desvio do plano da luz polarizada?

47) Quais os principais métodos (citar apenas) de polarização da luz.

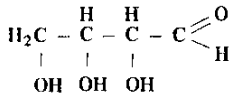
48) Quais são os materiais utilizados para construir o prisma de Nicol?

49) Que é substância opticamente ativa?

50) Que é carbono assimétrico?

51) Que é substância dextrógera, levógera e mistura racêmica?

52) Quantos isômeros opticamente ativos e racêmicos existem com a fórmula



53) Cite um caso de isomeria óptica *sem* carbono assimétrico.

54) Citar os 3 principais métodos de separação de misturas racêmicas.

55) Que é inversão de Walden?

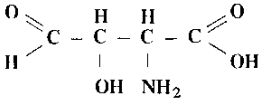
56) Quando ocorre isomeria cis-trans?

a) Quando ocorrer uma dupla ligação.
b) Quando ocorrer uma cadeia cíclica.
c) Quando houver radicais diferentes no mesmo carbono.
d) Quando ocorrer tripla ligação.
e) Quando ocorrer 1 dupla ou cadeia cíclica, ambos com certas restrições quantos aos radicais.

57) O plano da luz polarizada pode ser desviado por:

a) uma substância com C* assimétrico
b) uma molécula cíclica sem plano de simetria
c) uma molécula com duas duplas acumuladas e diferentes radicais nos carbonos da dupla ligação
d) por um cristal sem plano de simetria
e) todos os casos das alternativas anteriores

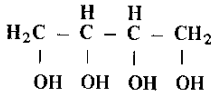
58) Com a fórmula abaixo:



O número de isômeros opticamente ativos é:

a) 2 d) 6
b) 4 e) 12
c) 8

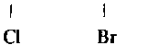
59) Com a fórmula abaixo:

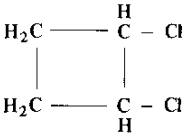


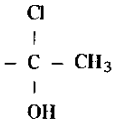
O número de isômeros opticamente ativos

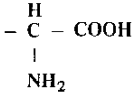
a) 2 d) 16
b) 4 e) 32
c) 8

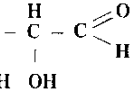
60) Com as fórmulas abaixo, qual é aquela que *não possui* isômeros ópticos?

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

61) A fructose apresenta poder rotatório específico -92°. Uma solução de fructose de concentração 0,5 g/cm^3 e espessura de 20 cm produzirá um desvio, nas condições padrão, de:

a) -92° d) -184°
b) -46° e) +92°
c) -920°

Capítulo 4

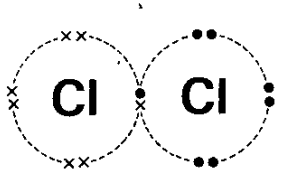
MECANISMOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

EFEITOS INDUTIVOS (EFEITOS $+I_s$ e $-I_s$)
EFEITO MESÔMERO (EFEITO M)
TIPOS GERAIS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS
CISÃO OU RUPTURA DAS LIGAÇÕES
CLASSIFICAÇAO DOS REAGENTES
CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES ORGÂNICAS
EXERCÍCIOS

MECANISMOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

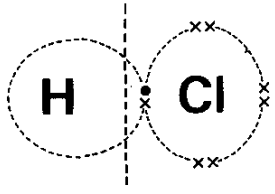
EFEITOS INDUTIVOS (efeitos $+I_s$ e $-I_s$)

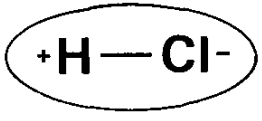
Examinemos a molécula de Cl_2.



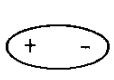
Os átomos da ligação são iguais. O par de elétrons da ligação não se desloca para nenhum dos átomos – temos uma *molécula apolar.*

Examinemos agora a molécula de HCl. O cloro é mais eletronegativo que o hidrogênio. Então o par de elétrons da ligação irá deslocar-se para o lado do cloro.





Em conseqüência disso, a molécula de HCl será polarizada e indicaremos do seguinte modo:



ou

$\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{Cl}$

ou

$H \rightarrow Cl$

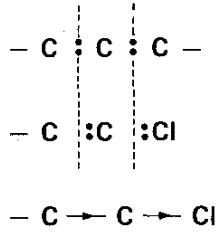
Cuidado com a última representação $H \rightarrow Cl$. Trata-se de uma *ligação covalente polarizada* com o deslocamento de elétrons para o lado do cloro. *Não* é ligação *dativa.*

Em relação ao átomo de H o cloro é um radical elétron-atraente, pois "puxa" o elétron do hidrogênio.

Vejamos agora o comportamento do cloro em relação ao carbono:

Verifica-se que em relação ao carbono o cloro é ainda elétron-atraente.

Se o carbono do C – Cl estiver ligado a outros átomos de carbono, a atração de elétrons provocada pelo cloro irá transmitir-se para o carbono vizinho.



na ligação entre átomos de C numa sucessão só de carbonos os elétrons são equidistantes de cada carbono.

Houve um deslocamento do par de elétron da ligação C – C por causa do efeito da ligação C – Cl.

O efeito que a ligação C – Cl produziu na ligação C – C é chamado *efeito indutivo.* Segundo a notação de Ingold devemos escrever efeito $-I_s$.

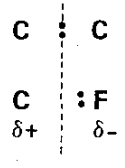
(I_s → Porque em inglês quer dizer induction static)

(o sinal - é porque o cloro é um radical eletronegativo – atrái elétrons.)

A presença do radical -Cl é que provocou o efeito $-I_s$.

Existem duas espécies de radicais em relação ao átomo de carbono.

a) Radicais elétron-atraentes – são aqueles que "atraem" elétrons para si; os elétrons da ligação são afastados do átomo de carbono.

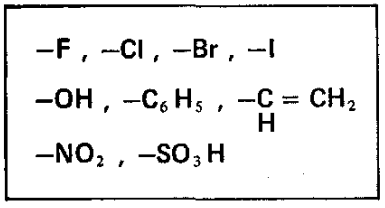


(ligação neutra)

(F é elétron atraente)

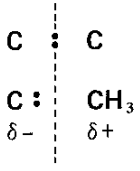
A ligação C – F está polarizada – a intensidade de polarização depende do radical elétron-atraente.

A seguir apresentamos alguns radicais que produzem efeitos indutivos $-I_S$ nas cadeias carbônicas.



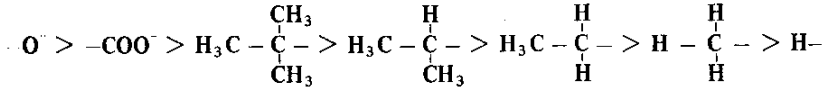
São radicais constituídos de elementos eletronegativos ou de cadeias carbônicas com duplas ligações.

b) Radicais elétron-repelentes – esses radicais "empurram" os elétrons deixando-os mais próximos do carbono. Eles produzem uma polarização de modo que o radical fique ligeiramente positivo. O efeito é exatamente contrário daquele do radical elétron-atraente.



O fenômeno é chamado *efeito indutivo positivo* ou *efeito* $+I_S$.

Vejamos alguns radicais que produzem efeito $+I_S$.



Quanto mais átomos de C e H (em simples ligações) tiver o radical, este será mais elétron repelente.

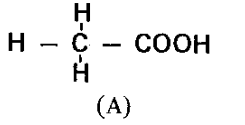
Uma conseqüência muito interessante nota-se na carboxila de um ácido orgânico:

ácido carboxílico carboxila

O H da carboxila é mais facilmente ou dificilmente ionizável conforme os efeitos $-I_S$ ou $+I_S$ produzidos pelos radicais ligados à carboxila.

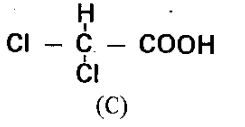
Quanto maior for o *efeito indutivo negativo* ($-I_S$), o ácido *soltará o H mais facilmente* e teremos um ácido *mais forte.*

Exemplos:



(A)

(B)



(C)

(D)

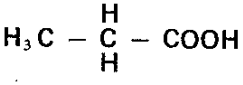
A é o ácido mais fraco.
D é o ácido mais forte.

A força α do ácido aumenta de A para D. $\alpha_A < \alpha_B < \alpha_C < \alpha_D$

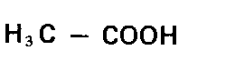
O α é o grau de dissociação iônica.

Por outro lado, quanto maior for o *efeito indutivo positivo* ($+I_S$), mais fraco será o ácido.

Exemplos:



(A)



(B)

(C)

A força do ácido aumenta de A para C, pois o efeito $+I_S$ vai diminuindo.

$$\alpha_A < \alpha_B < \alpha_C$$

Resumindo:

a) Quanto mais elementos eletronegativos tiver o radical, mais forte será o efeito $-I_S$.

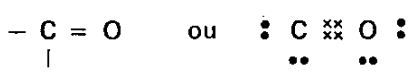
b) Quanto mais C e H (em simples ligação) tiver um radical, mais forte será o seu efeito $+I_S$.

c) Nos ácidos carboxílicos, quanto *maior* for o *efeito* $-I_S$ produzido pelo radical ligado à carboxila, *mais forte* será o *ácido*; quanto *maior* o *efeito* $+I_S$, *mais fraco* será o *ácido.*

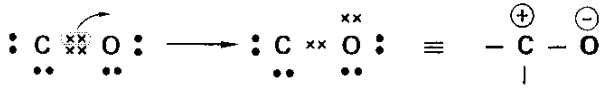
EFEITO MESÔMERO (efeito M)

Em primeiro lugar vamos recordar o que é *ressonância.*

Vamos examinar o radical carbonila:



O átomo de oxigênio é mais eletronegativo que o carbono. O oxigênio poderá atrair *o par de elétrons* da ligação π e teremos:



Com o deslocamento do par de elétrons aparece uma *carga positiva* no *carbono* e uma *carga negativa* no *oxigênio.*

Para o radical carbonila existem duas estruturas. Qual delas é a que realmente deve ser *aceita*?

A resposta é a seguinte: Não podemos aceitar *nenhuma delas isoladamente* a estrutura real é intermediária – ou seja, um híbrido das duas estruturas descritas.

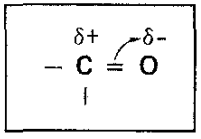
As estruturas são denominadas *formas canônicas* da carbonila e mais precisamente, devemos indicar a carbonila assim:

Cuidado! a dupla seta ⟷ *não* está dizendo que uma forma transforma-se noutra e vice-versa. A ressonância é muito diferente da *tautomeria* onde uma estrutura transforma-se noutra e vice-versa.

A dupla seta indica que a *estrutura real é uma só*, é que *não foi possível representá-la*, mas que é intermediária das duas estruturas teoricamente representadas.

O comportamento real da carbonila corresponde a um estado intermediário entre as duas estruturas; a carbonila é um *radical parcialmente ionizado.*

A estrutura híbrida é representada assinalando as cargas parciais em cada átomo:



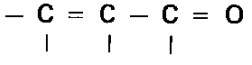
Façamos a seguinte analogia para se entender o que é um híbrido:

Examine um painel colorido que é uma grande ampliação de uma fotografia, usado em anúncios de propaganda. Nesse painel examine a cor verde. Você verá que a cor verde é constituída de diversos pontinhos de cores azul e amarelo, um perto do outro. Dizemos então, que o verde é o híbrido do amarelo e azul. Aquela região que você examinou no painel não é nem amarelo nem azul, mas é verde.

A polarização da carbonila foi provocada pelo fenômeno da ressonância. Quando a *carbonila* está ligada a outros átomos, ela poderá transmitir essa polarização. Este fenômeno é chamado *efeito mesômero.*

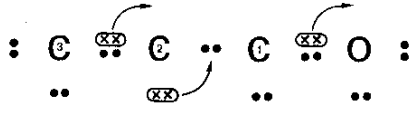
Um caso muito interessante é quando a *carbonila* está ligado a um *radical etilênico* de forma que as *duplas* fiquem *conjugadas.*

Exemplo:



Lembremos que a carbonila é polarizada .

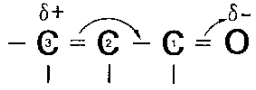
Indicando em forma eletrônica temos:



Por causa da ressonância entre C e O, o C fica positivamente polarizado. O C atrái elétrons do C para formar a liação π C=C; por sua vez C repõe os elétrons tirando-os da ligação π que está entre C e C. No final o C é quem fica positivamente carregado.

Resumindo: As formas canônicas são:

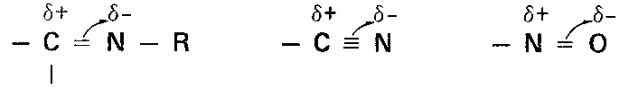
A estrutura compatível com a prática é aquela intermediária, ou seja, a híbrida dessas estruturas. Podemos indicar assim



Pois aí estamos vendo nitidamente o *efeito mesômero*. Por causa da ressonância na carbonila, esta conseguiu polarizar fortemente o carbono 3.

Enquanto a simples *ligação polar* é capaz de produzir o *efeito indutivo*; a *ressonância* produz o efeito *mesômero* que acentuadamente é notado nos *sistemas de duplas conjugadas.*

Outros radicais que apresentam ressonância e é capaz de produzir efeitos mesômeros são:



Na química orgânica os casos mais importantes de efeito M são estudados quando esses radicais ressonantes estão ligados ao núcleo benzênico. Isto será visto no capítulo dos compostos aromáticos.

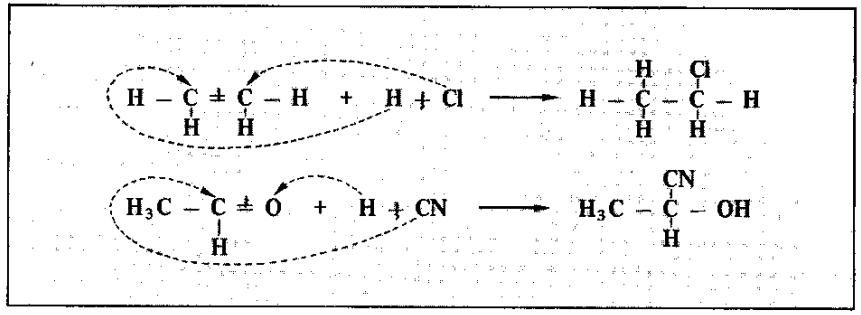
TIPOS GERAIS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

Do ponto de vista de ganho ou perda de átomos, as reações orgânicas podem ser:

a) Adição
b) Substituição
c) Eliminação

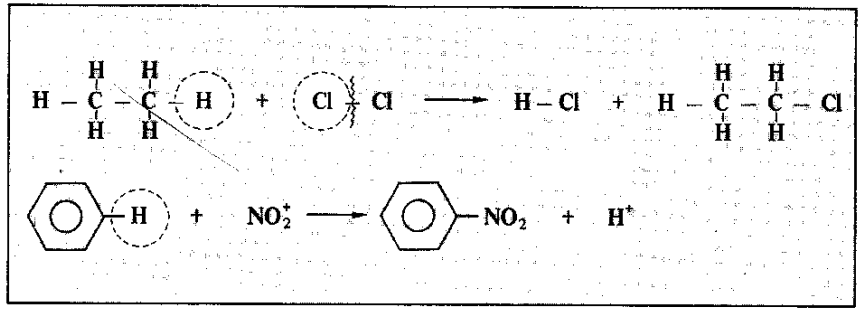
As reações de adição são aquelas onde ocorrem aumento do número de átomos na molécula pela assimilação completa do reagente.

Exemplos de reação de adição:



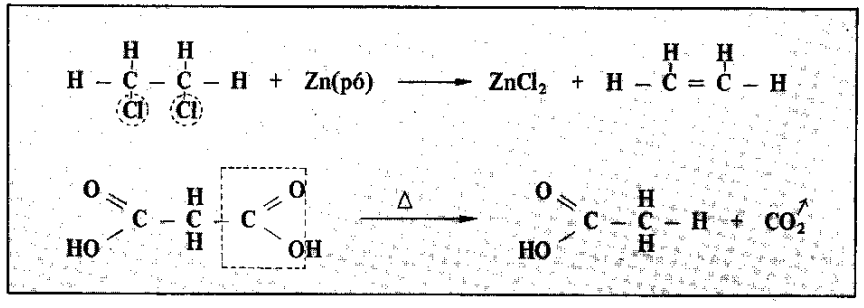
As reações de substituição são aquelas onde determinado radical da molécula é substituído por outro radical do reagente.

Exemplos de reação de substituição:



As reações de eliminação são aquelas onde a molécula apenas perde alguns átomos.

Exemplos de reações de eliminação:



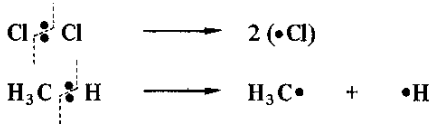
CISÃO OU RUPTURA DAS LIGAÇÕES

Uma ligação covalente é constituída por *um par* de elétrons. Esses elétrons, durante a cisão, têm destinos diferentes conforme os elementos que se ligam e conforme a natureza de agentes como calor, luz, etc. Existem 2 tipos de rupturas: a homolítica e a heterolítica.

a) Cisão homolítica ou homólise

Uma molécula pode romper-se de modo que os elétrons da ligação sejam repartidos de modo igual para os radicais resultantes. Temos uma cisão homolítica:

Exemplos:



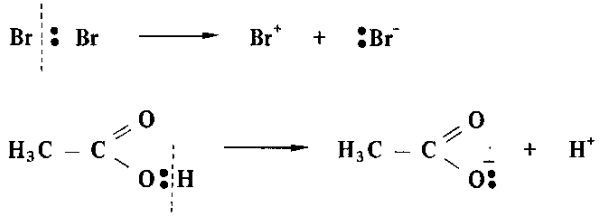
Os produtos das cisões homolíticas são denominados *radicais livres.*

Os radicais livres têm carga elétrica *zero* e isto resulta numa vida muito curta – são instáveis e portanto, muito reativos.

b) Cisão heterolítica ou heterólise

O par de ligação onde se efetua a ruptura pode ficar apenas para um dos radicais – temos então uma cisão heterolítica.

Exemplos:



Nas cisões heterolíticas surgem *cátions* e *ânions.*

Esses íons formados podem ser estáveis (como o Br^-); por outro lado podem ser muito instávies como o Br^+ e aí teremos um radical de grande reatividade.

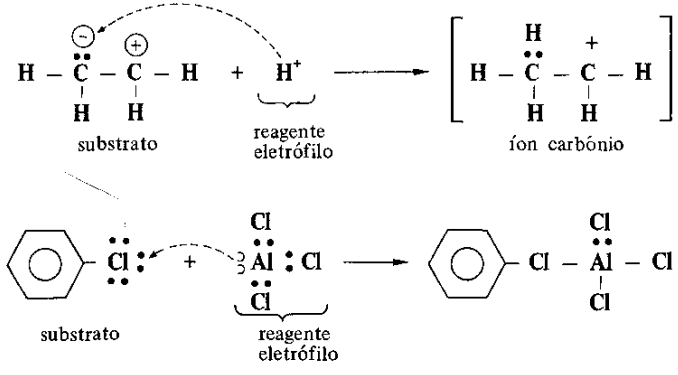
CLASSIFICAÇÃO DOS REAGENTES

Os reagentes que se combinam com os compostos orgânicos podem ser classificados em *eletrófilos* e *nucleófilos* conforme o radical *utilize os elétrons* ou *forneça elétrons* para o reagente orgânico.

a) Reagente eletrófilo (*E*)

Existem reagentes que apresentam um déficit de elétrons. Um reagente desse tipo liga-se ao átomo que é capaz de oferecer-lhe elétrons. O *reagente que procura elétrons* é chamado *reagente eletrófilo* (amigo de elétrons).

Exemplos:

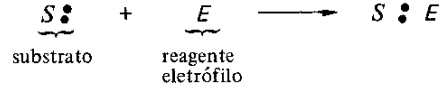


O composto orgânico que recebe o radical é chamado *substrato* e indicaremos por S.

O reagente eletrófilo é representado por *E*, sendo ele um *cátion* ou *uma molécula* com disponibilidade de aceitar elétrons.

Quando um *reagente eletrófilo* combina-se com um *substrato* (composto orgânico), teremos a *reação eletrófila.*

A equação geral de uma reação eletrófila é:

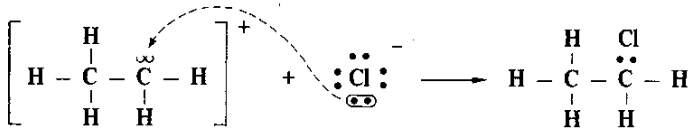


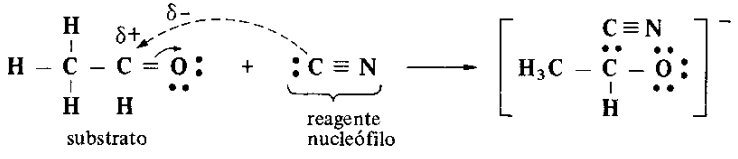
Segundo o conceito de Lewis, o reagente eletrófilo *E* é um *ácido* enquanto o substrato é uma *base.*

b) Reagente nucleófilo (:Nu)

Ao contrário do reagente eletrófilo, o reagente nucleófilo (Nu) possui um par de elétrons disponível para efetuar uma ligação. Este reagente oferecerá o par de elétrons a um núcleo de um átomo razão pela qual ele é chamado reagente nucleófilo (amigo do núcleo).

Exemplos:

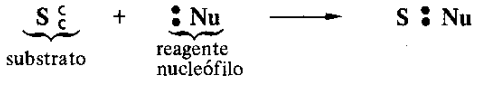




O *reagente nucleófilo* é uma *base de Lewis* enquanto que, agora, o *substrato* é o *ácido de Lewis.*

Quando um reagente nucleófilo combina-se com um substrato (composto orgânico) temos uma *reação nucleófila.*

A equação geral é:



CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

a) Reações de adição

Quando a reação orgânica efetua-se em diversas etapas é a *primeira etapa* da reação que vai classificar essa reação.

As reações de adição podem ser:

I) Adição eletrófila – quando o composto orgânico (substrato) *adiciona na primeira etapa* um *reagente eletrófilo.*

II) Adição nucleófila – quando o reagente orgânico (substrato) *adiciona na primeira etapa* um *reagente nucleófilo.*

III) Adição por radical livre – quando a *primeira etapa da reação* do substrato é realizada pela ação de um *radical livre* (elétron não emparelhado).

b) Reações de substituição

Utiliza-se o mesmo critério que vimos para as reações de adição. A classificação de uma reação de substituição vai depender exclusivamente da *primeira etapa da reação.*

Teremos então: I) Substituição eletrófila
II) Substituição nucleófila (S_N1 e S_N2)
III) Substituição por radical livre

Dentre os casos das substituições temos na substituição nucleófila os seguintes subcasos:

- Substituição nucleófila monomolecular – S_N1 – quando a velocidade da reação de substituição só depende da concentração de um dos reagentes.
- Substituição nucleófila bimolecular – S_N2 – quando a velocidade da reação depende das concentrações de ambos os reagentes.

Estes casos serão exemplificados adiante.

c) Reações de eliminação

Nas reações de eliminação temos dois casos:

I) Eliminação monomolecular – E_1 – a velocidade da reação só depende da concentração de uma substância.

II) Eliminação bimolecular – E_2 – a velocidade da reação de eliminação depende das concentrações de duas substâncias.

A seguir vejamos os exemplos dos principais casos de reações orgânicas:

I – ADIÇÃO ELETRÓFILA

Vamos exemplificar a adição eletrófila com a reação de adição nos alcenos.

A reação de adição nos alcenos se dá em duas etapas:

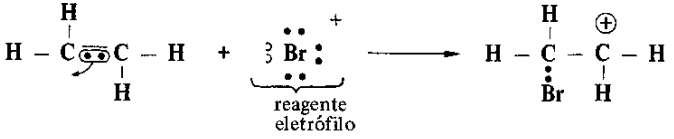
a) adição eletrófila
b) adição nucleófila

Na primeira etapa, o reagente é eletrófilo; portanto diz-se que a reação de *adição nos alcenos* é uma *reação eletrófila.*

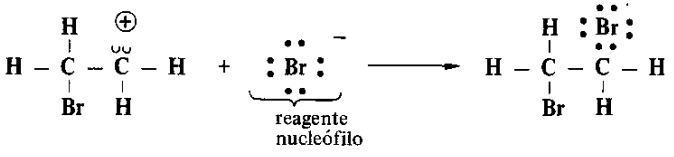
Seja a reação do etileno com Br_2.

→ o Br_2 sofre uma cisão heterolítica:

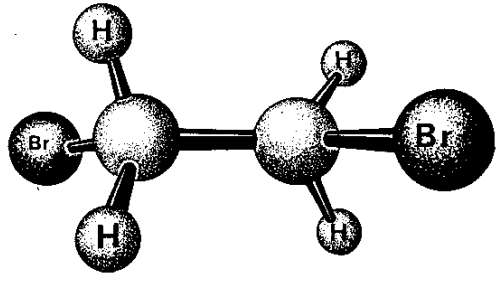
→ em seguida o etileno é atacado pelo cátion Br^+:



→ em seguida o íon carbônio reage com Br^-:



Estereoquimicamente, nesta reação, observa-se que o íon Br^- ataca o íon carbônio pela posição trans em relação ao outro Br, do carbono vizinho.



(estrutura trans)

II) ADIÇÃO NUCLEÓFILA

Ilustraremos a adição nucleófila com a reação de adição nos aldeídos ou cetonas, também denominados compostos carbonílicos.

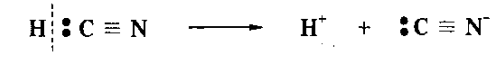
A reação de adição nos compostos carbonílicos (que tem radical $-\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$) se dá em duas etapas:

1ª etapa: adição nucleófila
2ª etapa: adição eletrófila

O que caracteriza uma reação, é o reagente da 1ª etapa quando ataca o substrato (composto orgânico).

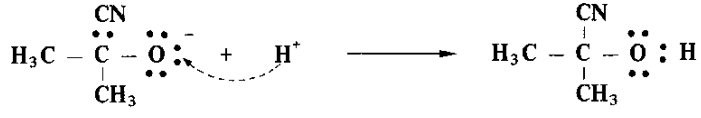
Vamos exemplificar a reação da acetona com $H - C \equiv N$.

a) o HCN dissocia-se por heterólise:



b) O radical nucleófilo $:CN^-$ ataca a acetona:

c) O ânion obtido adiciona o H^+



A reação é análoga para os aldeídos + HCN. Basta substituir um radical $-CH_3$ por $-H$.

III) SUBSTITUIÇÃO ELETRÓFILA

O exemplo que tomaremos será a reação de substituição nos compostos aromáticos por ataque eletrofílico e que se realiza com as seguintes etapas:

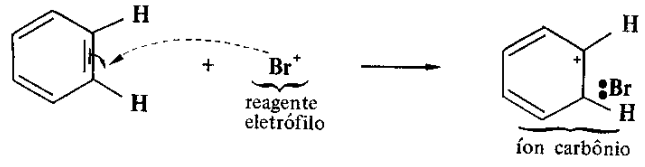
a) adição eletrófila
b) eliminação

Como a primeira fase da reação é eletrófila, a reação é denominada substituição eletrófila.

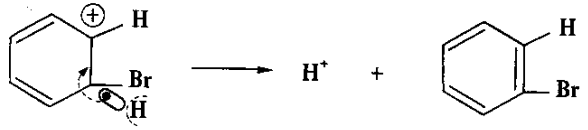
Examinemos a reação do benzeno com Br_2 em presença de $FeBr_3$.

a) inicialmente o Br_2 é atacado pelo catalisador libertando cátion Br^+.

b) em seguida o Br^+ ataca o benzeno.



c) o íon carbônio elimina H^+ e regenera-se a dupla ligação.

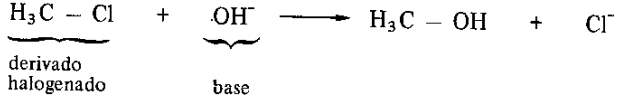


Os detalhes dessa reação serão estudados no capítulo dos compostos aromáticos.

IV) SUBSTITUIÇÕES NUCLEÓFILAS (S_N1 e S_N2)

Reação S_N2

Examinemos a seguinte reação de substituição.

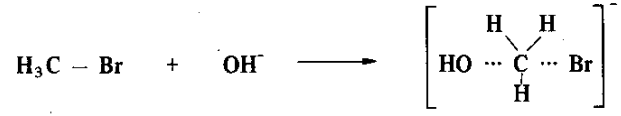


O OH^- é um reagente nucleófilo.

Verifica-se experimentalmente que a velocidade da reação depende *das concentrações* do *derivado halogenado* e dos *íons* OH^-. Trata-se de uma reação de segunda ordem e a reação é denominada reação de *substituição nucleófila bimolecular* – S_N2.

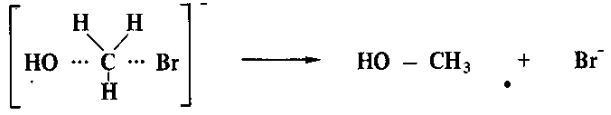
O mecanismo é o seguinte:

a) inicialmente o OH^- efetua uma adição nucleófila formando um complexo intermediário:



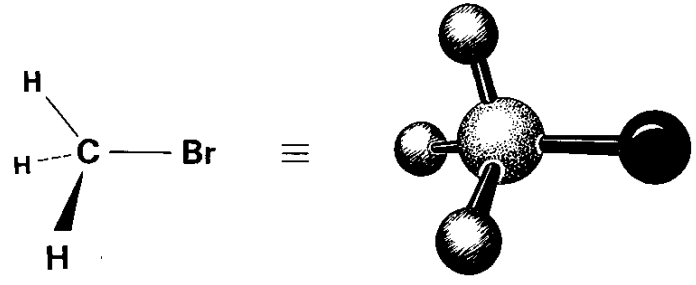
aumentando-se a concentração de OH^- ou de $H_3C - Br$, irá aumentar a velocidade da reação pois, maior será a probabilidade do íon OH^- encontrar o derivado halogenado.

b) em seguida o complexo formado perde o íon Br^-.

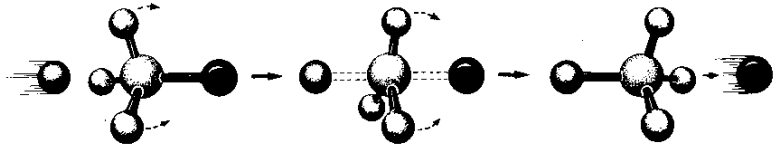


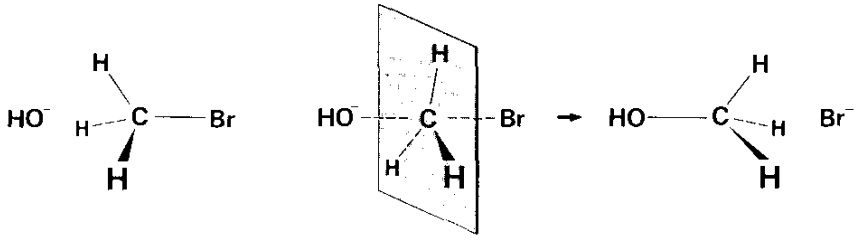
Aspecto estereoquímico da reação S_N2

Vejamos a estrutura do $H_3C - Br$: é tetraédrica.



O ataque do OH^- é feito pelo lado oposto do **Br** – forma-se o composto intermediário e depois sai o Br^- invertendo-se espacialmente as posições do H.





O deslocamento dos átomos de H se assemelha a virar um guarda-chuva no avesso, diante de um vento muito forte.

Se o C fosse assimétrico teríamos a Inversão de Walden.

Reação S_N1

Examinemos agora a reação do brometo de terc-butila com OH^-.

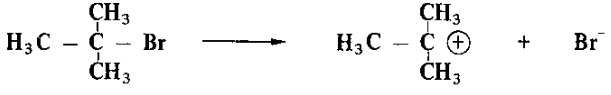
A reação é do *tipo nucleófilo*. No entanto, agora, a velocidade da reação *só depende* da *concentração do brometo de terc-butila*. A reação é de primeira ordem e foi denominada *substituição nucleófila monomolecular* – S_N1.

Pode-se variar a concentração do OH^- que não irá mudar a velocidade da reação.

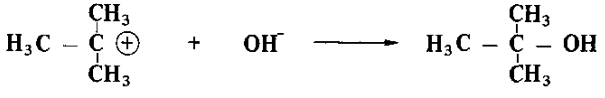
A explicação é a seguinte:

A reação é realizada em duas etapas:

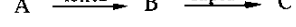
a) *ionização* do brometo de terc-butila que é uma *reação lenta*:



b) *associação* do íon carbônio com OH^- que é uma *reação rápida*:



Quando existe uma reação lenta e outra rápida numa seqüência de reações, é a *reação lenta* que comanda a velocidade do processo.

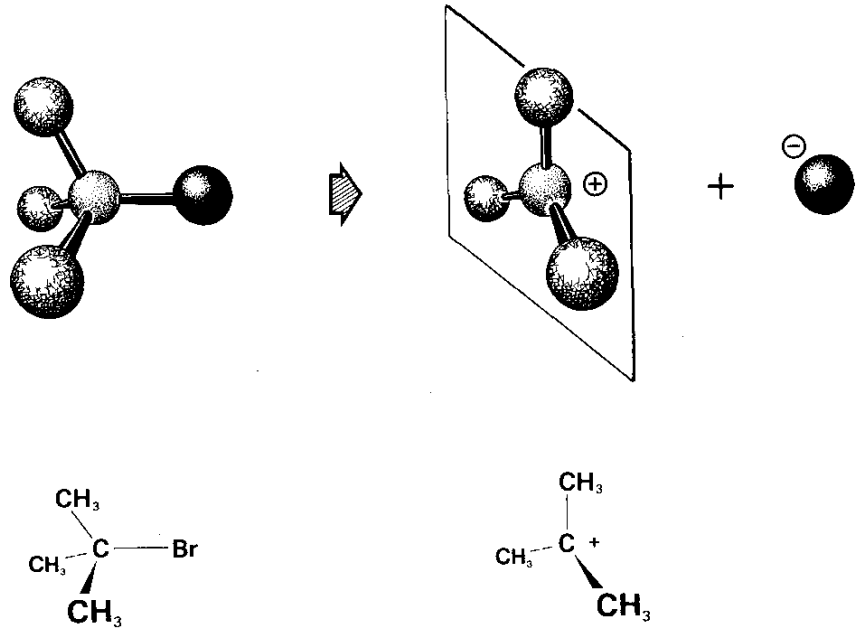


A transformação de A → C é comandada pela reação A → B. É como automóveis trafegando em dois trajetos: de A → B e de B → C. Se há congestionamento de A → B; o fluxo de A → B é que comanda o tráfego de A → C.

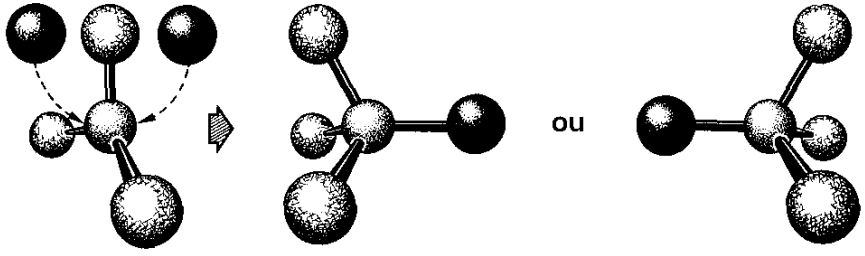
Portanto, a velocidade de transformação do *brometo de terc-butila* em *terc-butanol* é controlada apenas pela *ionização do brometo de terc-butila*. Trata-se de uma reação de *primeira ordem*, pois só vai depender da concentração do brometo de terc-butila.

O estudo estereoquímico é o seguinte:

a) O brometo de terc-butila ioniza-se produzindo o íon carbônio terc-butil com as valências do carbono terciário na disposição coplanar:



b) O íon carbônio associa-se ao íon OH^-, isto pode ser feito por qualquer um dos lados como indica a figura. Resultam duas estruturas que no caso são iguais.



As valências do carbono terciário "esquivam-se" para o sentido oposto da associação.

Se o carbono terciário fosse *assimétrico* teríamos duas estruturas diferentes: *d* e ℓ e o produto da reação seria um *racêmico.*

Finalmente vem a pergunta: Por que o *brometo de metila* dá reação S_N2, enquanto o *brometo de terc-butila* produz reação S_N1?

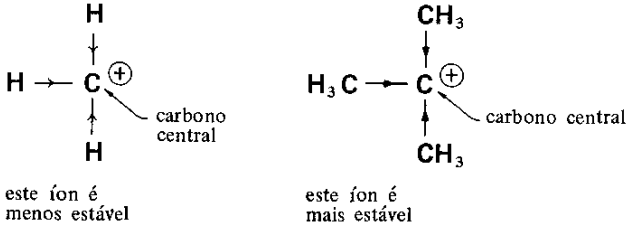
$$H_3C - Br + OH^- \longrightarrow H_3C - OH + Br^- \quad \text{reação } S_N2$$

$$(CH_3)_3C - Br + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3C - OH + Br^- \quad \text{reação } S_N1$$

A explicação é esta:

O radical CH_3- tem efeito $+I_s$ mais acentuado que o radical –H. Quanto maior o efeito $+I_s$ no carbono central (indicado na figura), maior é a estabilidade do íon carbônio.

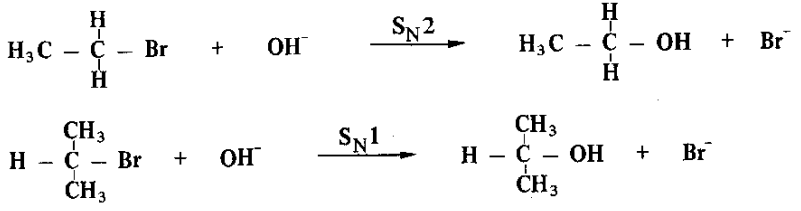
Então:



Diante disso a *ionização do brometo de terc-butila* é muito *fácil* enquanto que será muito *difícil* a *ionização do brometo de metila*, já que este último radical é muito instável.

O brometo de metila prefere formar um complexo intermediário com o OH^- dando reação S_N2. Além disso, para o brometo de terc-butila é quase impossível a formação do complexo intermediário pois o "volume" dos três CH_3 impede a aproximação do OH^-.

Daí se pode entender que o brometo de etila dá reação S_N2 e o brometo de isopropila já prefere a reação S_N1.

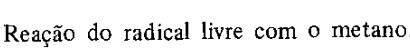


V) SUBSTITUIÇÃO POR RADICAL LIVRE

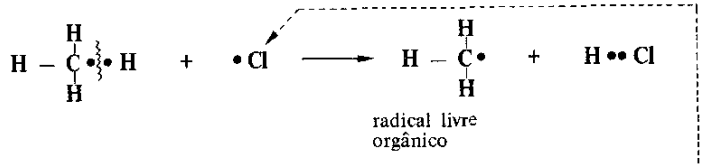
O exemplo que podemos ilustrar é a substituição do H por um halogênio, num alcano.

Vejamos a reação do metano com o cloro.

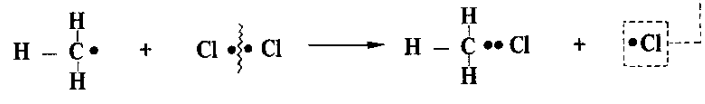
1ª etapa: Homólise do Cl_2.



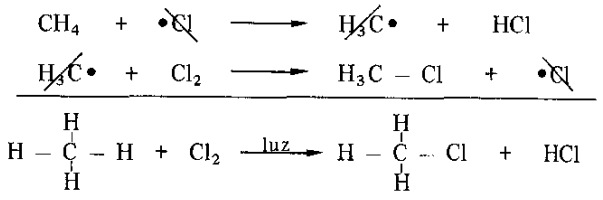
2ª etapa: Reação do radical livre com o metano.



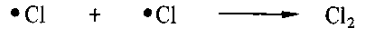
3ª etapa: Reação do cloro com o radical livre orgânico.



Este último •Cl torna a entrar como reagente da 2ª etapa, atacando a molécula de metano; por isso a reação é em cadeia. Somando as equações da 2ª e 3ª etapas temos:



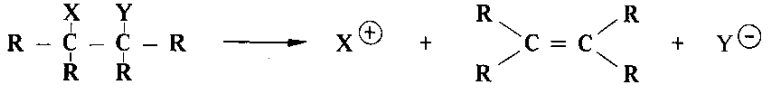
Na prática, é preciso manter a luz porque também ocorre associações do tipo



Como o *primeiro ataque ao metano* é feito por *radical livre*, temos uma reação de *substituição por radicais livres.*

VI) REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

Uma *reação de eliminação* muito importante é aquela da *formação de uma dupla ligação* pela retirada de radicais de carbonos vizinhos.



O mecanismo da reação de eliminação pode ser:

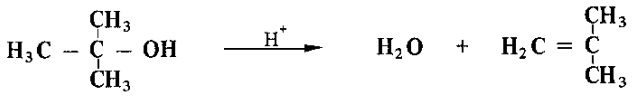
a) mecanismo E_1 – quando a reação é monomolecular.

b) mecanismo E_2 – quando a reação é bimolecular.

a) Mecanismo E_1

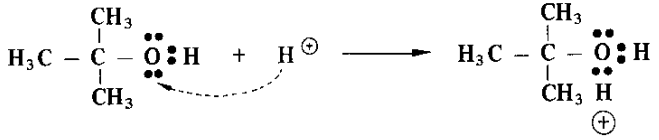
O mecanismo E_1 tem certa semelhança com a reação S_N1. Forma-se um *íon carbônio* e a reação só depende da *concentração de apenas um reagente.*

Exemplifiquemos a reação de desidratação do terc-butanol catalisada por um ácido.



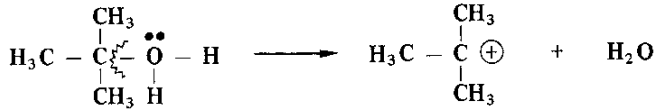
As sucessivas etapas são:

1ª etapa: ataque eletrófilo do H^+ ao álcool.



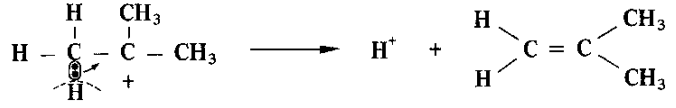
íon oxônio

2ª etapa: eliminação da H_2O e formação do íon carbônio.



cátion terc-butil

3ª etapa: saída do próton e formação da dupla ligação:

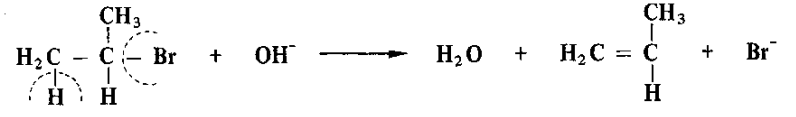


cátion terc-butil

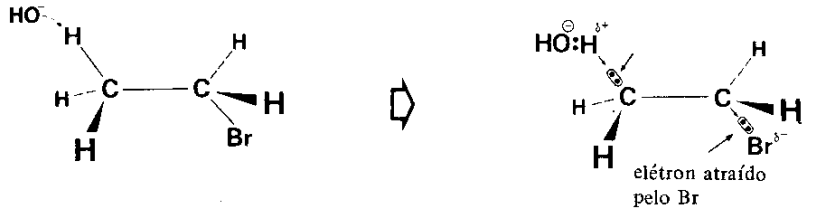
A reação lenta é a 2ª etapa ou seja, a formação do íon carbônio. A velocidade da reação vai só depender da concentração inicial do álcool – é uma reação de primeira ordem.

b) Mecanismo E_2

Vejamos agora a eliminação do H e do Br no brometo de isopropila, utilizando-se uma *base muito forte.*

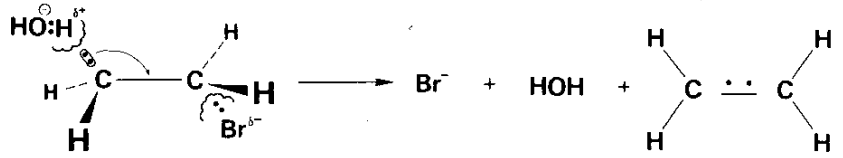


1ª etapa: Inicialmente o OH^- faz um *ataque nucleófilo* no H oposto ao Br. Forma-se um *composto intermediário*, semelhante à reação S_N2. Tanto o *H atacado* como o *Br* do composto intermediário, ficarão *"mais soltos"* do carbono, porque o H empurra o elétron. Esse "empurrão" transmite-se de um carbono para o outro e permitirá o Br atrair mais os elétrons.



2ª etapa: Com o deslocamento de elétrons aparecem cargas parciais δ+ no hidrogênio e δ- no bromo.

Em seguida ocorrem as eliminações:

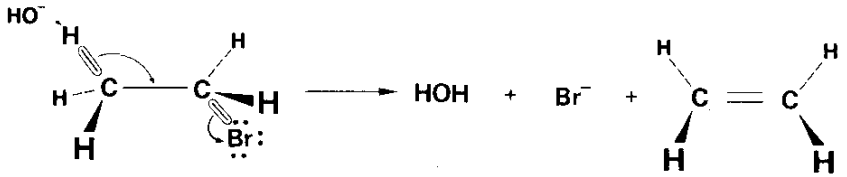


Vimos na reação S_N2 que quando se forma um composto intermediário a velocidade da reação depende das concentrações de ambos os reagentes.

Nesta eliminação a velocidade da reação vai depender da concentração do OH^- e do brometo de isopropila, ou seja, durante a formação do complexo.

A eliminação de Br e HOH na 2ª etapa é uma reação rápida.

O esquema geral da reação de eliminação E_2 no exemplo dado é:



Os reagentes nucleófilos (OH^-) são aqueles capazes de produzir uma eliminação bimolecular E_2.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Qual das ligações abaixo produzirá efeito $-I_S$ mais acentuado?

a) C – F
b) C – Cl
c) C – Br
d) C – I
e) C – C

2) Qual dos radicais abaixo produzirá efeito $+I_S$ mais acentuado?

a) – H
b) CH_3
c) – I
d) – F
e) $– CH_2 – CH_3$

3) Uma ligação ressonante produzirá fundamentalmente:

a) efeito indutivo $+I_S$
b) efeito indutivo $-I_S$
c) efeito mesômero
d) efeito eletrômero
e) efeito iônico

4) Onde o efeito mesômero é mais atuante?

a) em duplas simples
b) em duplas acumuladas
c) em duplas conjugadas
d) em triplas ligações
e) em elementos muito eletronegativos

5) A reação

$$C_2H_2 + H_2 \xrightarrow[150°C]{Ni} C_2H_4$$

é de:

a) adição
b) substituição
c) eliminação
d) superposição
e) hiperconjugação

6) Seja o íon carbônio

$$H_2C - C^{\oplus}$$
$$\quad\quad |$$
$$\quad Cl \quad H_2$$

atacado por Cl^-.

A reação é de _____ e o íon Cl^- ataca o íon carbônio pela posição _____ em relação ao outro cloro do íon carbônio.

a) adição eletrófila e cis
b) adição eletrófila e trans
c) adição nucleófila e cis
d) adição nucleófila e trans
e) por radical livre e trans

7) Escrever a reação do propeno

$$(H_2C = \overset{H}{\overset{|}{C}} - CH_3)$$

com H^+.
Classifique o tipo de reação.

8) Escreva a reação da acetona

$$H_3C - \overset{O}{\overset{||}{C}} - CH_3$$

com ácido cianídrico. Explique porque essa reação é nucleófila.

9) Que é a reação de substituição nucleófila S_N1?

10) Em que tipo de reação ocorre a inversão de Walden?

11) Como é iniciada a reação de eliminação num derivado halogenado diante de OH^- para produzir um alceno?

a) adição eletrófila
b) adição nucleófila
c) substituição eletrófila
d) substituição nucleófila
e) substituição por radical livre.

Capítulo 5

ALCANOS

DEFINIÇÃO
NOMENCLATURA
ISOMERIA
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES QUÍMICAS
ESTEREOQUÍMICA DOS ALCANOS
PROPRIEDADES FÍSICAS
EMPREGOS
- Metano
- Petróleo

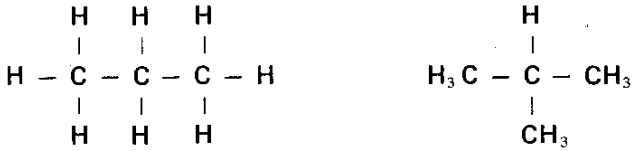
EXERCÍCIOS

ALCANOS

DEFINIÇÃO

São hidrocarbonetos alifáticos e saturados.

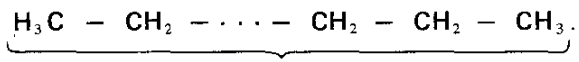
Exemplos:



São também denominados hidrocarbonetos parafínicos que significa pequena afinidade de reação.

A *fórmula geral* dos alcanos é C_nH_{2n+2}.

Imagine um alcano de cadeia normal. Os carbonos da extremidade são $-CH_3$. Os carbonos internos são do tipo $-CH_2-$.



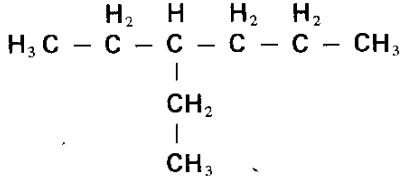
alcano

Suponhamos a existência de n átomos de carbono.

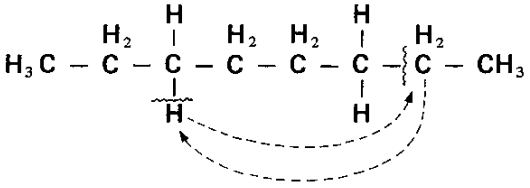
Cada carbono tem 2 átomos de H. Apenas os carbonos das extremidades tem 1 átomo a mais de H.

Com n átomos de C teremos $2n$ átomos de H + 2H dos carbonos da extremidade. Então a fórmula será C_nH_{2n+2}.

Agora imaginemos uma cadeia ramificada. Esta terá diversos C do tipo CH_3.



No entanto, esta cadeia pode ser suposta, derivada de uma cadeia normal, pela permutação do átomo de *H* (da região da ramificação) pelo radical que aí se prende. A cadeia do exemplo anterior pode ser suposta derivada do seguinte modo:

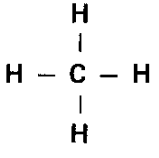


(Este composto tem fórmula C_nH_{2n+2})

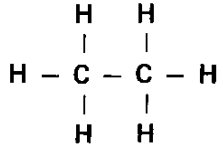
A permutação não aumentou e nem diminuiu átomos de H. Logo, mesmo para as cadeias ramificadas a fórmula será C_nH_{2n+2}.

NOMENCLATURA

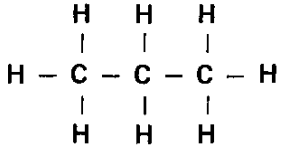
Os alcanos de 1, 2, 3 e 4 carbonos têm nomes especiais.



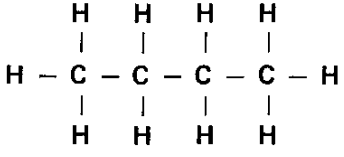
metano



etano



propano



n-butano

A partir de cinco átomos teremos os prefixos gregos penta, hexa, hepta, etc.

Para os compostos de cadeia normal teremos o prefixo *n* que significa *normal.*

CH_4 ⟶ metano
C_2H_6 ⟶ etano
C_3H_8 ⟶ propano

C_4H_{10} ⟶ butano
C_5H_{12} ⟶ pentano
C_6H_{14} ⟶ hexano
C_7H_{16} ⟶ heptano
C_8H_{18} ⟶ octano
C_9H_{20} ⟶ nonano
$C_{10}H_{22}$ ⟶ decano
$C_{11}H_{24}$ ⟶ undecano

⋮

$C_{20}H_{42}$ ⟶ eicosano

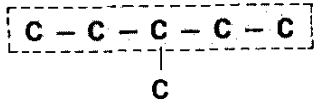
Para as cadeias ramificadas a nomenclatura obedece a regra instituída pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

A regra para a nomenclatura dos alcanos é:

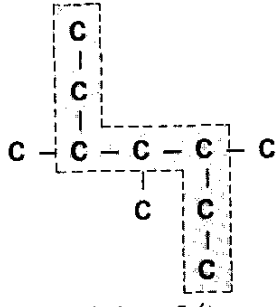
1) Reconhecer a cadeia principal – é aquela mais longa.
2) A numeração da cadeia deve ser de modo a aparecer os menores números possíveis. Geralmente inicia-se da extremidade mais próxima de um dos radicais.
3) Os nomes dos radicais devem ser colocados respeitando-se a ordem de complexidade ou a ordem alfabética.
4) Cada radical terá um número que estará indicando a posição do mesmo na cadeia principal.

1) Vejamos o reconhecimento da cadeia principal.

Exemplos:



A principal tem 5 átomos.



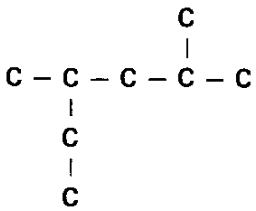
A principal tem 7 átomos.

2) Vejamos agora a numeração da cadeia.

Exemplos:

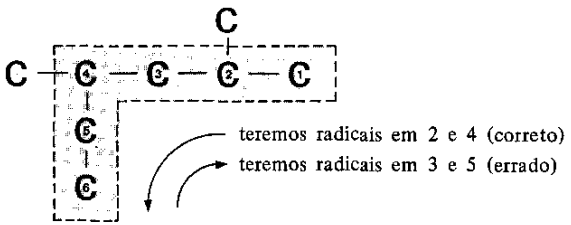
Evidentemente só iremos utilizar números dos carbonos que possui *radicais.*

Da esquerda para a direita teremos na posição do radical o *carbono* 4; da direita para a esquerda temos o *carbono* 2; então prefere-se a última numeração

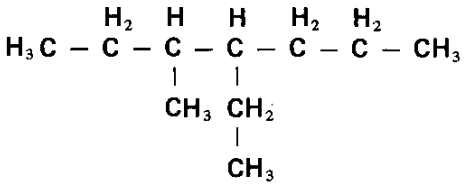


A cadeia principal tem 6 átomos de carbono.

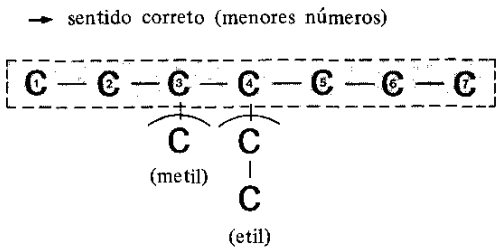
Neste caso ainda a numeração é da direita para a esquerda, obedecendo-se a regra dos menores números.



Vamos então à nomenclatura real:



Teremos então:



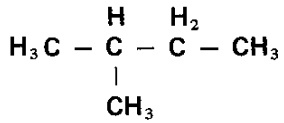
3-metil – 4-etil – heptano (obedecendo a complexidade dos radicais)

ou

4-etil – 3-metil – heptano (obedecendo a ordem alfabética)

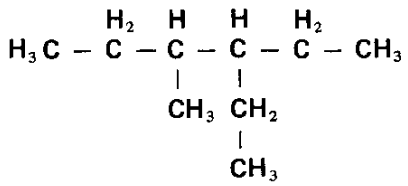
Para o nosso curso vamos colocar os nomes dos radicais obedecendo a complexidade dos mesmos. Os radicais mais simples (com menos C) são colocados antes, devidamente precedidos de números que indicam sua posição na cadeia principal.

Eis outros exemplos:



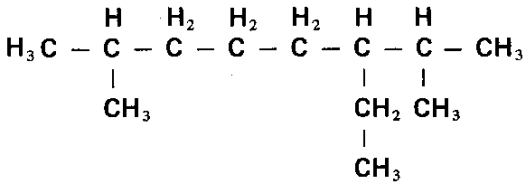
2-metil – butano
ou
metil – butano

(neste caso não há necessidade de numerar o radical, pois aquela é a única posição que ele pode ocupar.)



3-metil – 4-etil – hexano

(Também poderíamos numerar da direita para a esquerda.)



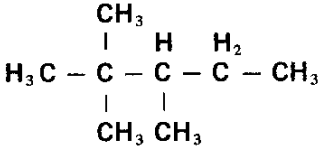
2,7-dimetil – 3-etil – octano

sentido correto ←

O sentido correto é da direita para a esquerda, pois teremos os números 2, 3 e 7.

Se fosse contrária, a numeração seria 2, 6 e 7 onde, a soma desses números é maior que no primeiro caso.

Quando aparece um radical repetidas vezes colocamos prefixos di, tri, etc.

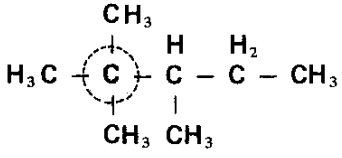


2,2,3-trimetil – pentano

Observação:

Uma nomenclatura não oficial, porém muito difundida é aquela que considera o alcano derivado do metano.

No caso anterior o nome seria:



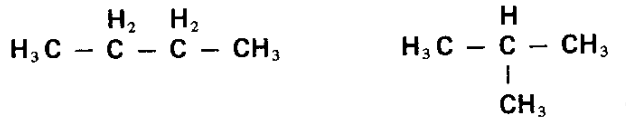
trimetil – sec-butil – metano.

ISOMERIA

Dentro da isomeria plana os alcanos apresentam isomeria de posição e de cadeia.

Um alcano só pode ser isômero de outro alcano, pois com a fórmula C_nH_{2n+2} a cadeia deve ser sempre aberta e saturada. O fechamento da cadeia implica na diminuição de 2 átomos de hidrogênio.

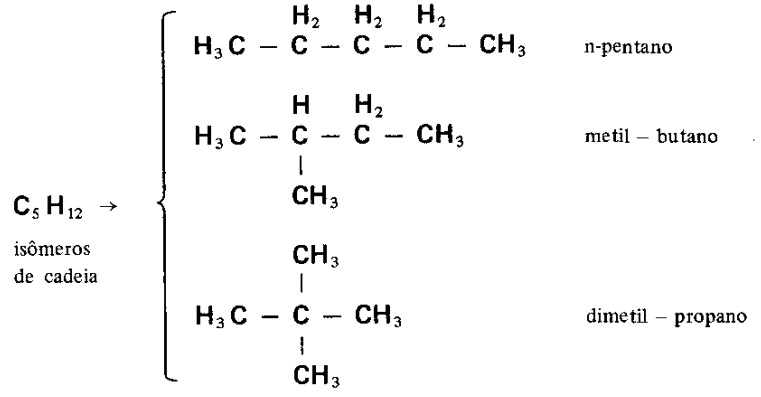
A isomeria aparece com o butano que é isômero de metil – propano.



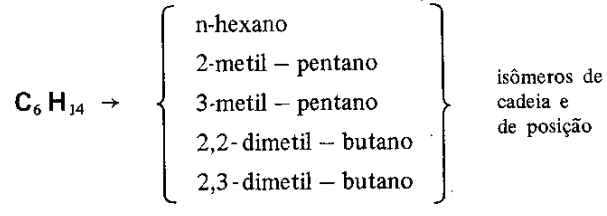
C_4H_{10}

isômeros de cadeia

Com o pentano temos 3 isômeros.



Já com o hexano aparecem isômeros de posição. Escreva as estruturas possíveis e veja que temos

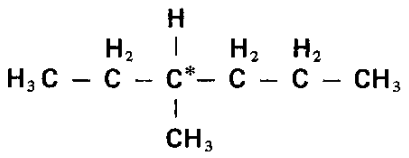


A isomeria óptica também pode ocorrer, desde que haja carbono assimétrico.

A molécula mais simples com carbono assimétrico é aquela que tem os radicais:

$H-$; H_3C-; $-C_2H_5$ e $-C_3H_7$

Repare que os radicais devem ser diferentes para que o carbono seja assimétrico.



3-metil – hexano

PREPARAÇÃO DOS ALCANOS

Existem diversos métodos de preparação dos alcanos.

Vamos examinar 3 casos:

I) mantendo o número de C na cadeia.

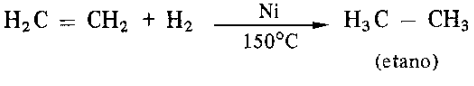
II) aumentando o número de C na cadeia.

III) diminuindo o número de C na cadeia.

I) São os seguintes, os principais métodos de preparação de alcanos mantendo o número de C na cadeia.

1) MÉTODO DE SABATIER–SENDERENS

Efetua-se a hidrogenação catalítica de hidrocarbonetos insaturados.

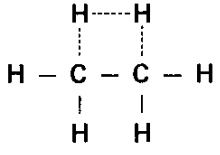


(etano)

O catalisador pode ser Pt ou Pd que são mais eficientes, porém mais caros.

Tanto o *hidrogênio* como o *alceno* são adsorvidos pelo catalisador finamente dividido (para ter maior superfície de contacto). Algumas moléculas de H_2 ficam com as ligações rompidas tornando-se átomos de H. Em geral, a adsorção enfraquece a ligação H – H.

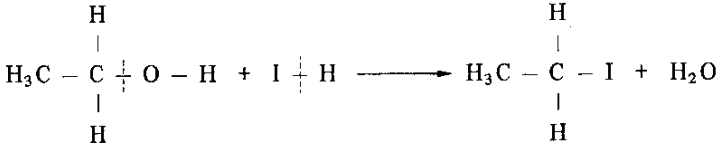
Então forma-se intermediariamente um composto que é uma associação do etileno (com a ligação π enfraquecida) e do H_2 (com a ligação enfraquecida).

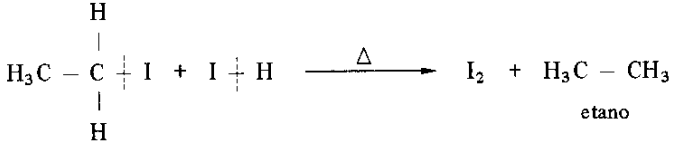


Com a agitação térmica o composto desprende-se do catalisador e forma-se o alcano.

2) REDUÇÃO DE ÁLCOOIS – (método de Berthelot)

Os álcoois quando atacados por HI concentrado e quente transformam-se em alcanos.

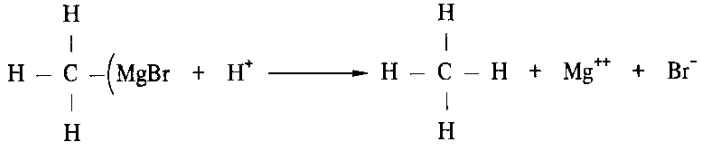




etano

3) A PARTIR DOS COMPOSTOS DE GRIGNARD

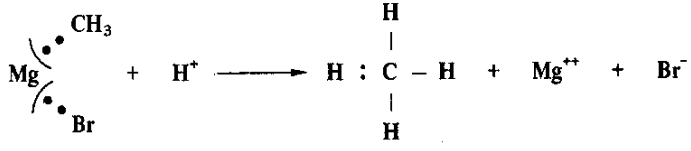
Os compostos de Grignard tratados com um ácido (H^+) ou água produzem alcanos, desde que o radical seja saturado e alifático.



brometo de metil magnésio

Trata-se de um mecanismo de *substituição eletrófila.*

Examinando a estrutura eletrônica:



II) Vejamos agora os métodos que produzem aumento de carbonos na cadeia.

4) SÍNTESE DE WURTZ

Trata-se da reação de um derivado halogenado conveniente (alifático e saturado) com sódio metálico.

$$H_3C - \overset{H_2}{C} - Cl \quad + \quad Na \longrightarrow$$

cloreto de etila

A reação processa-se entre duas moléculas do derivado halogenado com 2 átomos de sódio.

$$H_3C - \overset{H_2}{C}\bullet \quad \bullet Cl \qquad Na$$
$$\qquad\qquad\quad + \qquad\quad \xrightarrow{\Delta} \quad 2\,NaCl \quad + \quad H_3C - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - CH_3$$
$$H_3C - \overset{H_2}{C}\bullet \quad \bullet Cl \qquad Na$$

butano

O processo consiste na eliminação do halogênio e em seguida, na adição dos radicais livres, quando se analisa a reação global.

Eis a equação geral da síntese de Wurtz:

$$R - \left(X \quad + \quad 2\,Na \quad + \quad X\right) - R \longrightarrow 2\,NaX \quad + \quad R - R$$

Realmente a reação desenvolve-se em duas etapas. Seja o exemplo do cloreto de etila com sódio.

a) Reação do R – X com sódio.

$$H_3C - \overset{H_2}{C}\bullet \quad \bullet Cl \quad + \quad 2\,Na \longrightarrow H_3C - \overset{H_2}{C}Na \quad + \quad NaCl$$

etil-sódio

b) O etil sódio reage com outra molécula de cloreto de etila

$$H_3C - \overset{H_2}{C}\bullet \quad \bullet Na \quad + \quad Cl\bullet \quad \bullet \overset{H_2}{C} - CH_3 \longrightarrow NaCl + H_3C - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - CH_3$$

butano

A síntese de Wurtz é boa para obtenção de alcanos com número par de carbonos.

Se fizermos a reação de 2 derivados halogenados diferentes com sódio metálico, teremos uma mistura de 3 alcanos.

Seja a reação:

$$H_3C - I \quad + \quad H_3C - \overset{H_2}{C} - I \quad + \quad Na \longrightarrow$$

O que realmente acontece é que existem muitas e muitas moléculas de cada composto. Então existem 3 modos diferentes de associações:

$$H_3C \left[- I \quad + \quad 2\,Na \quad + \quad I - \right] CH_3 \longrightarrow 2\,NaI \quad + \quad H_3C - CH_3$$

etano

$$H_3C \left[- I + 2\,Na + I - \right] \overset{H_2}{C} - CH_3 \longrightarrow 2\,NaI \quad + \quad H_3C - \overset{H_2}{C} - CH_3$$

propano

$$H_3C - \overset{H_2}{C} \left[- I + 2Na + I - \right] \overset{H_2}{C} - CH_3 \longrightarrow 2NaI + H_3C - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - CH_3$$

butano

5) SÍNTESE DE KOLBE

Trata-se da eletrólise de sais de sódio de ácidos carboxílicos alifáticos e saturados.

Seja o acetato de sódio

$$2\,H_3C - C\begin{matrix} = O \\ - O^-Na^+ \end{matrix} \rightleftharpoons 2\,H_3C - C\begin{matrix} = O \\ - O^- \end{matrix} \quad + \quad 2\,Na^+$$

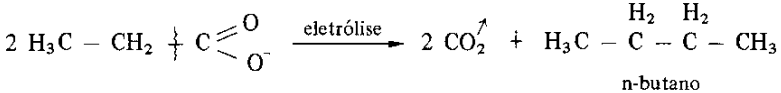
Mantendo o sal em solução aquosa e efetuando-se a eletrólise, temos no ânodo a seguinte reação:

$$2\,H_3C - C\begin{matrix} = O \\ - O^- \end{matrix} \xrightarrow{-2\,(\ominus)} \left[H_3C - C\begin{matrix} = O \\ - O \end{matrix} \quad H_3C - C\begin{matrix} = O \\ - O \end{matrix} \right] \longrightarrow H_3C - CH_3 \quad + \quad 2\,CO_2\uparrow$$

peróxido orgânico — etano

Inicialmente forma-se um peróxido orgânico resultante da união dos radicais que perderam suas cargas. Em seguida ocorre eliminação de duas moléculas de gás carbônico.

No exemplo acima temos a "impressão" de que o método não aumenta carbonos na cadeia. Mas, realmente, se utilizarmos um composto com 3 carbonos teremos 4 carbonos no alcano.

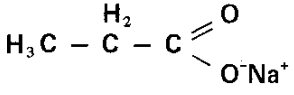


Resumindo: se o sal do ácido tem *n* carbonos, o alcano terá sempre 2n – 2 átomos de carbono.

III) **Vejamos agora o método que diminui C na cadeia.**

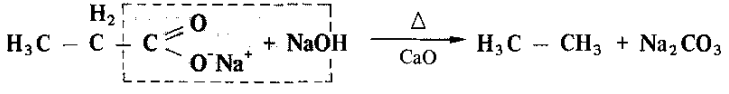
6) MÉTODO DE DUMAS

Quando se aquece um sal de sódio com cal-sodada (mistura de CaO e NaOH) ocorrerá eliminação da carboxila resultando um alcano.



Seja o propionato de sódio.

A função do CaO é apenas de abrandar a reatividade do NaOH a quente.



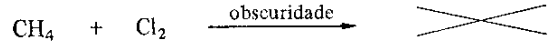
PROPRIEDADES QUÍMICAS

Os alcanos não possuem boa reatividade. Examinemos algumas reações e notaremos que elas precisam de condições especiais para se realizarem.

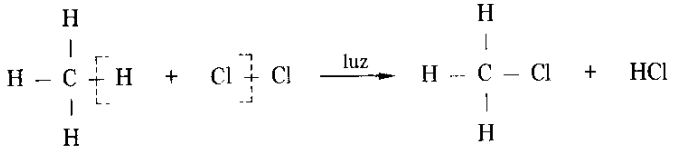
1) HALOGENAÇÃO

Os alcanos podem dar reações de substituição com Cl_2 e Br_2. No entanto é preciso luz para que ocorra a reação.

Quando se coloca metano e cloro na ausência de luz, nada ocorre.

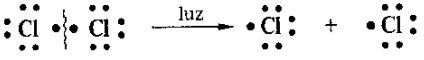


Na presença de luz teremos:

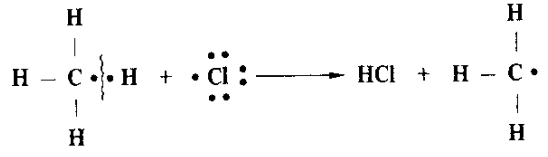


O mecanismo da reação é:

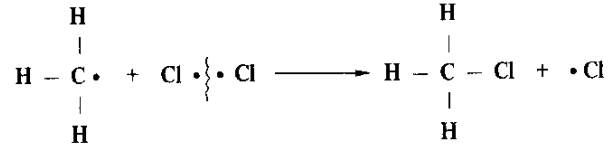
a) Inicialmente a luz produz homólise do halogênio.



b) O átomo de cloro com 7 elétrons é bastante reativo e ataca o metano formando HCl e libertando um radical livre metil.



c) O radical livre quer regenerar o elétron da camada de valência; então ele é capaz de reagir com outra molécula de Cl_2.



Uma vez iniciada a reação, teoricamente ela deveria prosseguir mesmo na ausência de luz, pois o ataque de uma molécula de CH_4 liberta também um radical •Cl que poderia atacar uma nova molécula de CH_4 e assim sucessivamente. Trata-se de uma reação em cadeia.

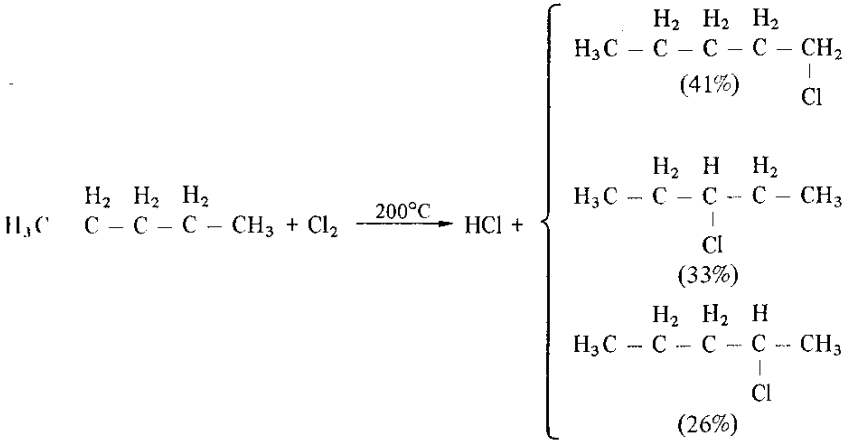
Na prática é necessária a presença constante de luz porque os *radicais •Cl podem associar-se regenerando o* Cl_2.

Esse tipo de reação pode se dar ainda mais rápido na presença de luz ultravioleta (esta, sendo mais energética pode ser tão rápida que é até explosiva), ou com peróxidos, ou ainda em elevadas temperaturas.

Se na reação utilizarmos um alcano com diversos carbonos, haverá substituição de H de todos os carbonos obtendo-se uma mistura de derivados halogenados.

A proporção entre esses derivados monohalogenados depende do tipo do carbono (primário, secundário ou terciário) além das condições da reação.

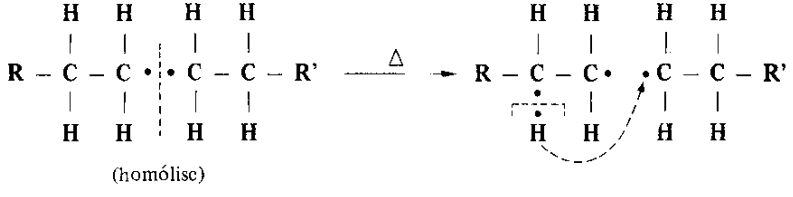
Efetuando-se a cloração do n-pentano a 200°C (na ausência de luz) temos



2) CRACKING

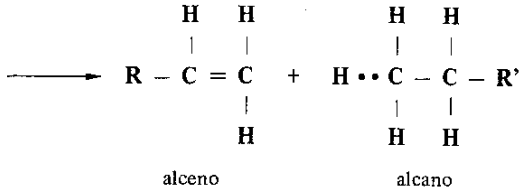
Os alcanos quando convenientemente aquecidos sofrem ruptura da cadeia resultando outros alcanos e alcenos de cadeias menores. Trata-se de uma reação de *homólise* podendo ser *simétrica ou não.*

Exemplo:



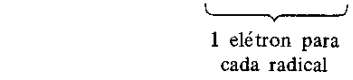
(homólise)

(R pode ser ≠ de R')



alceno alcano

Lembremos que cisão homolítica é a reação desse tipo:



1 elétron para cada radical

Esta reação é muito utilizada para se obter gasolina (8C) a partir de querosene e óleo diesel (mais de 16 C).

Daí nasceu a frase "Cracking do petróleo". "Cracking" em inglês quer dizer "quebra".

3) COMBUSTÃO

A combustão total de um alcano com suficiente O_2 produz gás carbônico e água.

$$1\ C_3H_8 + 5\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

A equação geral da combustão é:

$$1\ C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}\ O_2 \longrightarrow n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O$$

As combustões incompletas podem produzir carbono sólido finamente dividido chamado negro fumo ou pó de sapato que é utilizado como pigmento preto para tintas.

4) NITRAÇÃO – HNO_3 conc.

Os alcanos podem ser nitrados utilizando-se HNO_3 conc. em condições enérgicas (~400°C), produzindo nitro-derivados.

nitrometano

5) SULFONAÇÃO – H_2SO_4 conc.

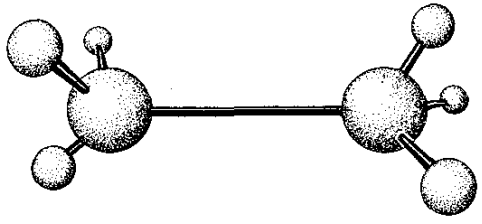
Os alcanos podem ser sulfonados exigindo condições de alta temperatura diante do ácido sulfúrico concentrado.

$$H_3C-H + HO-SO_3H \xrightarrow{\Delta} H_2O + H_3C-SO_3H$$

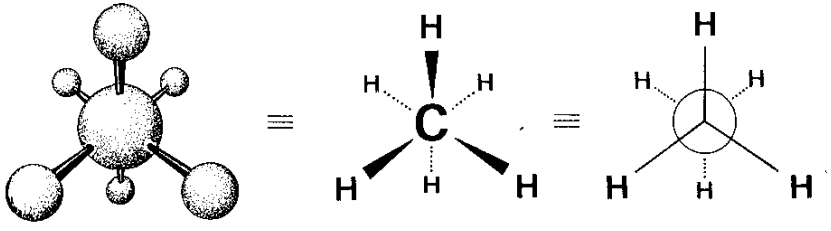
ácido metil-sulfônico

ESTEREOQUÍMICA DOS ALCANOS

Examinemos o etano. Os seis átomos de H repelem-se entre si e a estrutura mais estável, isto é, com os átomos de H mais afastados possível, é:



Visto de topo seria

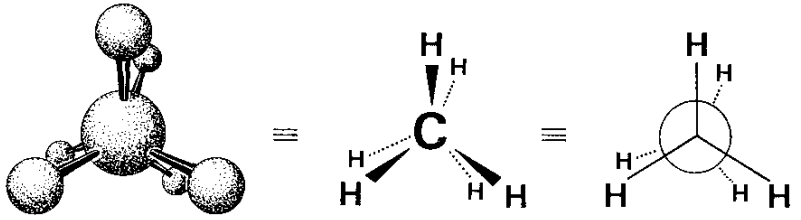


Esta é a conformação denominada "estrela" ou "dispersa" que é a mais estável para o etano.

É verdade que em torno da valência C – C os átomos podem "girar" livremente, mas isso requer energia.

No caso do etano de conformação "estrela", efetuando-se um giro de 60° em torno do eixo C – C, atinge-se uma conformação onde os átomos de H exerceriam a máxima repulsão, pois estariam mais próximos possível.

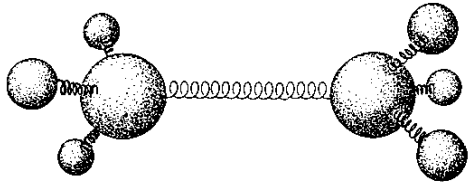
Teríamos a estrutura:



Diz-se que é uma conformação "*eclipsada*".

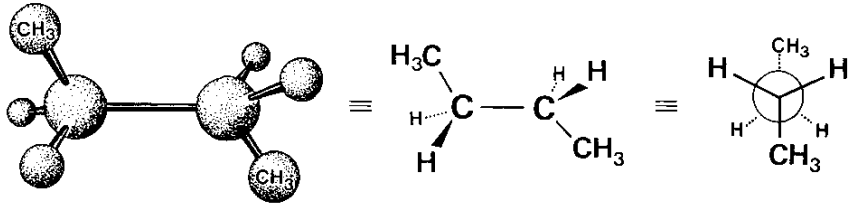
Num recipiente contendo moléculas de etano a *maioria delas* possui conformação "estrela"; algumas moléculas estão com conformações intermediárias entre a estrela e a eclipsada, também existem algumas totalmente eclipsadas.

Você poderia imaginar que as valências fossem de molas, e essas molas estariam sem nenhuma tensão na conformação estrela.



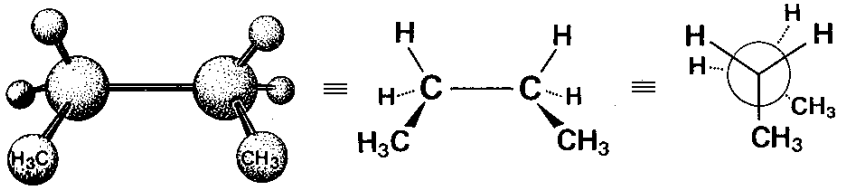
Qualquer rotação exige um acúmulo de energia maior.

No n-butano podemos imaginar como sendo o etano com os radicais metil em cada carbono. Na conformação estrela dizemos que os radicais metil estão na posição *trans* se estiverem como indica a figura. Esta é a conformação com o mínimo de energia.



trans-butano → mais estável

Se os carbonos centrais estivessem eclipsados teríamos a estrutura *cis* para o butano se os radicais metil estiverem como indica a figura.



Nesta conformação o n-butano tem a máxima energia acumulada, sendo esta a conformação mais instável.

PROPRIEDADES FÍSICAS

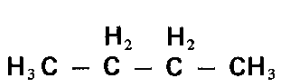
À temperatura ambiente (25°C), os n-alcanos de C_1 a C_4 são gasosos; de C_5 a C_{17} são líquidos e acima de C_{17} são sólidos.

Os alcanos são compostos apolares e portanto, não possuem ponte de hidrogênio. Seu ponto de ebulição dependerá do peso molecular do composto e também da estereoestrutura do mesmo.

Quanto maior o seu peso molecular, maior será o ponto de ebulição.

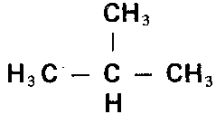
Para 2 alcanos isômeros, aquele que tiver menor cadeia principal será o de menor ponto de ebulição.

Exemplos:



n-butano

P.E. = 0,8°C



metil – propano

P.E. = -11,7°C

Quanto à solubilidade, os alcanos sólidos, sendo moléculas apolares, dissolvem-se em solventes apolares como benzeno e outros alcanos líquidos (benzina, gasolina, querosene).

São insolúveis na água, já que este último é solvente polar.

EMPREGOS

Um dos empregos mais importantes dos alcanos é como combustível. O gás de bujão é uma mistura de propano + butano. A gasolina é uma mistura de alcanos com aproximadamente 8 C na cadeia. O metano é um dos componentes do gás de rua.

Lembrando-se que o petróleo (tipo americano) é uma mistura de alcanos, daí, pode-se imaginar a importância dos alcanos nas mais variadas indústrias sintéticas que utilizam os produtos da destilação e cracking do petróleo.

METANO

É o mais simples dos hidrocarbonetos.

Ocorre como gás de fermentação da celulose nos pântanos.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{\text{ferm.}} 3n\,CH_4\uparrow + 3n\,CO_2\uparrow$$

Nas minas de carvão também poderá desprender CH_4 o que poderá oferecer perigo de explosão. Para evitar a explosão existe um dispositivo chamado lâmpada de Davy que anunciará o perigo de explosão quando o ar contiver metano. A lâmpada tem uma pequena chama que é envolvida por uma tela; quando há perigo de explosão esta inicia-se na chama, a detonação não se dá porque a tela impede a propagação das ondas de choque; a lâmpada apaga. Aí é necessário renovar o ar do interior da mina.

O metano é obtido pela destilação seca da hulha (carvão de pedra); neste caso é praticamente utilizado como combustível.

Outra aplicação do metano é na fabricação do negro-fumo que é um pigmento para tintas.

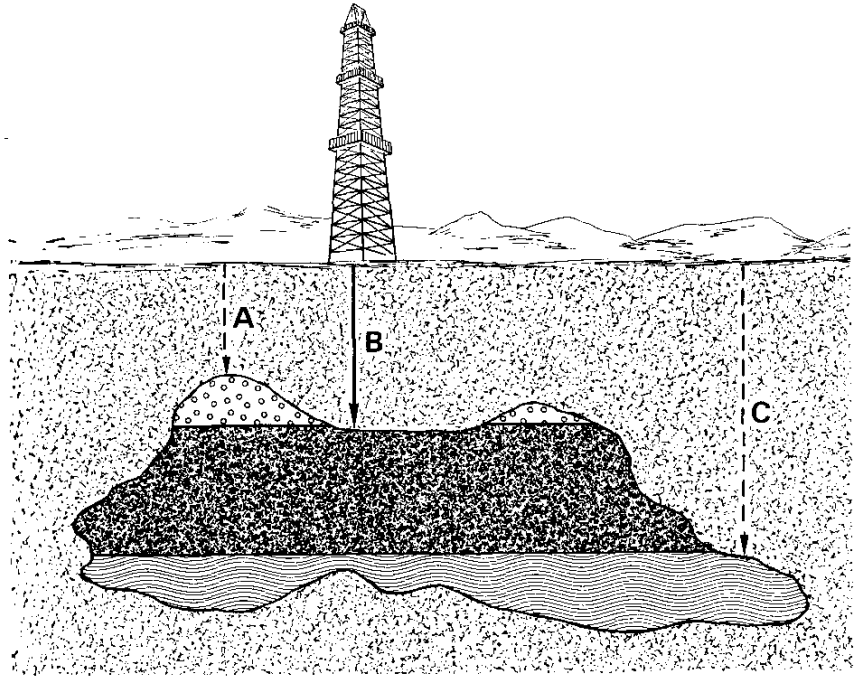
$$CH_4 + \underset{\text{(pouco)}}{O_2} \longrightarrow \underset{\text{(pó)}}{C\downarrow} + 2\,H_2O\uparrow$$

PETRÓLEO

O petróleo é um líquido, em geral escuro e oleoso, encontrado no sub-solo e onde estão misturadas centenas de substâncias orgânicas, principalmente hidrocarbonetos.

O petróleo tem sua origem em pequenos seres vivos, vegetais e animais, da orla marítima, que foram soterrados de 10 a 300 milhões de anos atrás. Pela ação de bactérias, pressão, calor e do tempo esses seres foram transformados em petróleo.

Hoje em dia, ao perfurarmos um poço de petróleo, podemos encontrar *gases* (perfuração A), *petróleo* (perfuração B) ou *água salgada* (perfuração C); esta última hipótese é a menos provável, mas comprova a origem marinha do petróleo.



Os principais compostos encontrados no petróleo são:

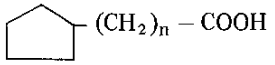
1) *Hidrocarbonetos* (constituem de 50 a 98% do petróleo)

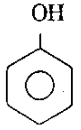
parafínicos-contendo de 1 a 40 átomos de carbono e com cadeias lineares e ramificadas.

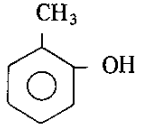
– *cicloparafínicos* - derivados quase todos do ciclopentano e ciclohexano.

aromáticos-benzeno, tolueno, xilenos, etil-benzeno, etc.

2) *Compostos oxigenados*

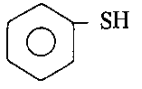
– ácidos naftênicos 

– fenóis: fenol comum 

o-cresol 

3) *Compostos sulfurados*

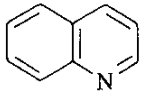
– tiofeno

– tiofenol 

(são nocivos devido ao mau cheiro e caráter corrosivo.)

4) *Compostos nitrogenados*

– piridina

– quinolina 

REFINIÇÃO DO PETRÓLEO

A operação fundamental, numa refinaria de petróleo (como as existentes em Mataripe – Bahia, Duque de Caxias – Rio de Janeiro, Cubatão – São Paulo) é a *destilação do petróleo cru* onde temos esquematicamente:

petróleo cru → destilação

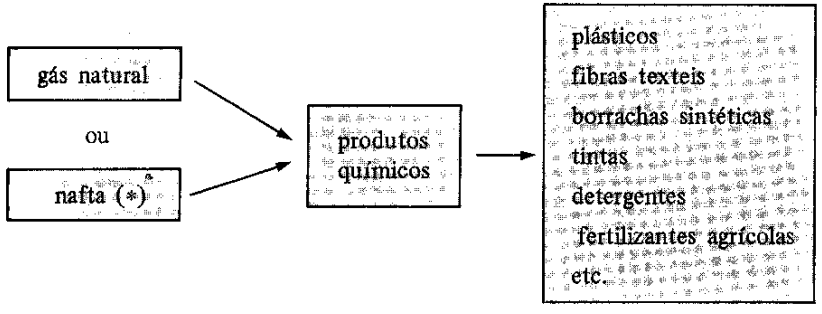
fração	temperatura de destilação (°C)	composição (hidrocarbonetos)
gás de petróleo	até 40°C	C_1 a C_5
gasolina	40 – 180°C	C_6 a C_{10}
querosene	180 – 230°C	C_{11} a C_{12}
óleo diesel	230 – 300°C	C_{13} a C_{17}
óleos combustíveis	300 – 400°C	C_{18} a C_{25}
óleos lubrificantes	400 – 520°C	C_{26} a C_{38}
resíduos = asfalto		

Após a destilação do petróleo cru, as várias frações são repurificadas, para dar os produtos finais que nós usamos, em nossas cozinhas (gás engarrafado), automóveis (gasolina), aviões (querosene), ônibus e caminhões (óleo diesel), etc.

Além disso, essas frações obtidas podem sofrer tratamentos especiais, como iremos detalhar mais adiante.

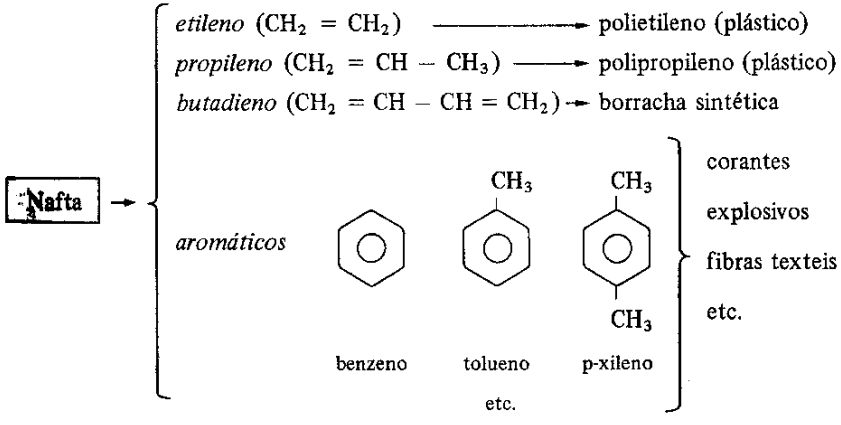
PETROQUÍMICA

Enquanto a *Refinaria de Petróleo* procurar fabricar *combustíveis*, a *Indústria Petroquímica* procurar *transformar os compostos encontrados no petróleo em outros produtos químicos*, que serão posteriormente usados por várias outras indústrias. Esquematicamente:



(*) A nafta é um líquido semelhante à gasolina.

Um exemplo típico de indústria petroquímica (e sua importância) é:



TRATAMENTOS ESPECIAIS

Na Refinaria de Petróleo e *especialmente na Indústria Petroquímica*, os compostos químicos são submetidos a reações especiais onde, sob a ação de *calor, catalisadores, pressões* (altas ou baixas) e *tempos especiais de reação* (às vezes bastante curtos), conseguimos transformações como, por exemplo.

1) *Cracking*: é a quebra de moléculas maiores em moléculas menores.

$$C_{14}H_{30} \longrightarrow \underset{\text{(alcano)}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{(alceno)}}{C_6H_{12}}$$

Interessa para aumentar a produção e a qualidade da gasolina e para obter as matérias primas para a indústria petroquímica.

2) *Dehidrogenação*: é a retirada de hidrogênio, com a conseqüente transformação de um alcano num alceno ou alcino.

$$CH_3 - CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$$

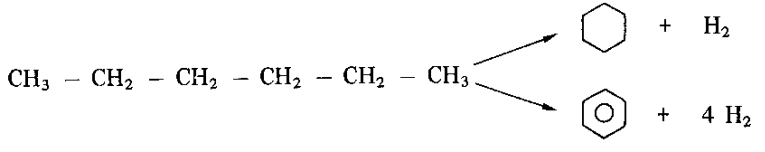
Interessa à indústria petroquímica, pois os alcenos são matérias-primas para vários plásticos.

3) *Isomerização*: transforma um composto em seu isômero, em geral, mais ramificado.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH - CH_3$$

Interessa na produção de gasolinas de melhor qualidade.

4) *Ciclização (e aromatização)*: é a obtenção de hidrocarbonetos cíclicos.

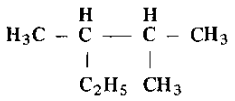


Interessa na produção de derivados aromáticos.

Enfim, os químicos conseguem, hoje em dia, "montar" e "desmontar" moléculas a "seu gosto", de modo a fabricar um número enorme de substâncias de grande importância industrial.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Dar o nome oficial para o composto abaixo:



2) Escrever a fórmula estrutural do
2, 2 - dimetil – 3 - etil – hexano.

3) Qual é o nome do alcano mais simples que possui carbono terciário?

4) Escreva a fórmula estrutural e dê nome ao alcano que possui carbono quaternário e que seja isômero do n-hexano.

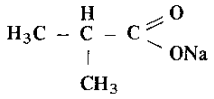
5) Qual o nome do alcano que resulta pelo aquecimento do cloreto de isopropila com sódio metálico?

6) Escreva a equação da combustão total do propano e ajuste seus coeficientes.

7) Um alcano pode ser isômero de:
a) alceno b) ciclano
c) alcino d) alcadieno
e) somente de outro alcano

8) A cloração do propano é uma reação de:
a) adição eletrófila
b) adição nucleófila
c) substituição eletrófila
d) substituição por radical livre
e) adição por radical livre

9) Efetuando-se a eletrólise do composto:



O alcano obtido é:
a) propano
b) butano
c) metil – butano
d) 2, 3 - dimetil – butano
e) n-hexano

10) A halogenação de um alcano deve ser feita:
a) a alta temperatura
b) em presença da luz
c) na água
d) a alta pressão
e) em solvente orgânico.

Capítulo 6

ALCENOS

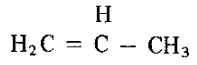
DEFINIÇÃO
NOMENCLATURA
ISOMERIA
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES QUÍMICAS
EXERCÍCIOS

ALCENOS

DEFINIÇÃO

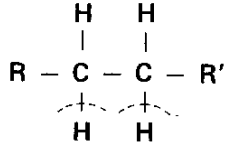
São hidrocarbonetos *alifáticos* contendo uma *dupla ligação*. São também chamados hidrocarbonetos *olefínicos*.

Exemplo:



Sua fórmula geral é C_nH_{2n}.

A dedução dessa fórmula é muito fácil. Imagine um alcano. Este tem fórmula C_nH_{2n+2}.



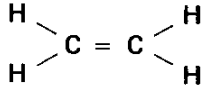
Agora retire 2 átomos de H de carbonos vizinhos. Temos então um alceno, de fórmula C_nH_{2n}.

NOMENCLATURA

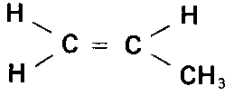
Os alcenos possuem nomes análogos aos dos alcanos.

Agora a desinência *ano* será substituída por *eno*.

A série homóloga dos alcenos inicia-se com o etileno ou eteno.

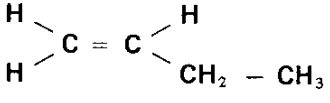


eteno ou
etileno

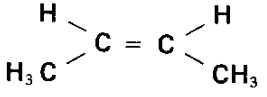


propeno ou
propileno

No caso do buteno é preciso numerar a posição da dupla ligação.



buteno - 1

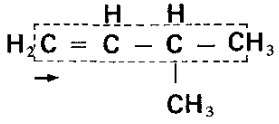


buteno - 2

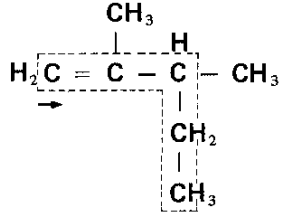
A nomenclatura de IUPAC ordena que:

1) Escolha a cadeia principal ou seja aquela mais longa que contenha a dupla ligação.
2) A numeração inicia-se a partir da *extremidade mais próxima da dupla*, independente dos radicais.
3) Caso a dupla esteja bem no meio da cadeia, aplica-se a regra análoga à dos alcanos.

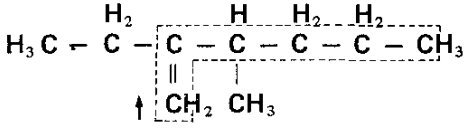
Exemplos:



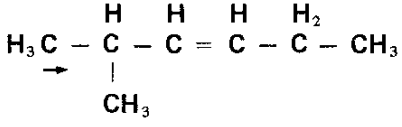
3 - metil – buteno - 1



2, 3 - dimetil – penteno - 1



3 - metil – 2 - etil – hexeno - 1

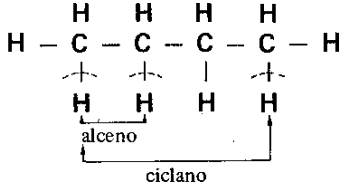


2 - metil – hexeno - 3

ISOMERIA

Dentro da isomeria plana é importante reparar que os *alcenos* são isômeros dos *ciclanos*.

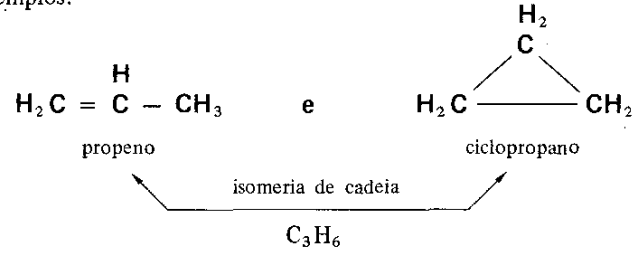
Seja um alcano



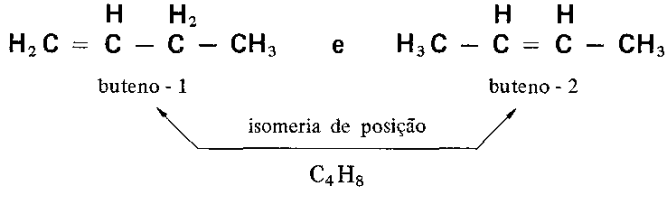
Vamos retirar apenas 2 átomos de H. Se esses átomos forem de C vizinhos teremos um alceno; se eles forem de C mais distantes teremos um ciclano.

Então, *alcenos e ciclanos são isômeros*. E constituem isomeria de cadeia e núcleo.

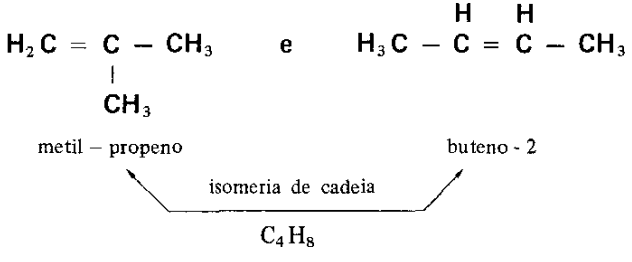
Exemplos:



A dupla ligação pode deslocar-se na cadeia principal e teremos a isomeria de posição.

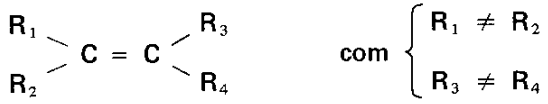


Se a cadeia principal mudar de número de átomos de C teremos a isomeria de cadeia.

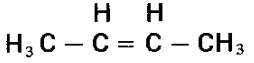


Dentro da isomeria espacial temos o importante caso da isomeria geométrica (cis - trans).

Basta que o alceno seja do tipo

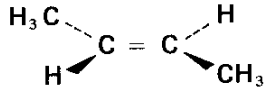


O exemplo mais simples é o buteno - 2.

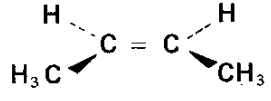


A molécula real não é linear. Os átomos de C da dupla têm hibridação "sp^2"; os da extremidade são C "sp^3".

Existem duas estruturas espaciais com a mesma fórmula plana.

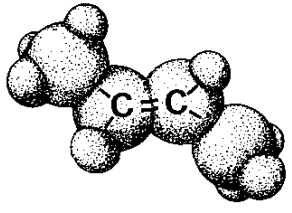


trans - buteno - 2

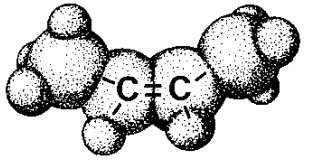


cis - buteno - 2

Os modelos de Stuart seriam respectivamente:



trans - buteno - 2

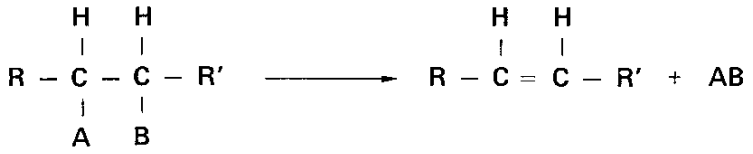


cis - buteno - 2

Além desse caso de isomeria, se aparecer um átomo de C* assimétrico teremos isomeria óptica.

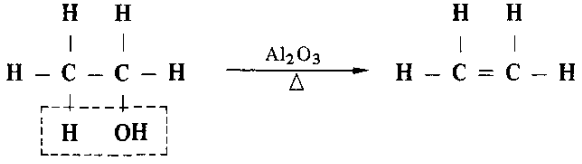
PREPARAÇÃO DOS ALCENOS

Os principais métodos de preparações de alcenos consistem na *eliminação de radicais de carbonos vicinais* presentes num composto alifático e saturado.



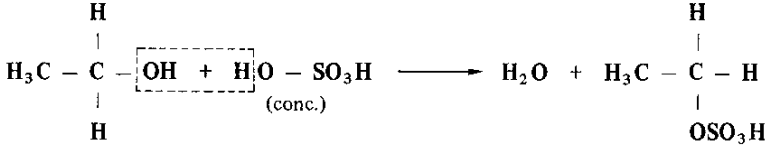
1) DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS

O aquecimento de um álcool com alumina Al_2O_3 produz alceno com eliminação de água.



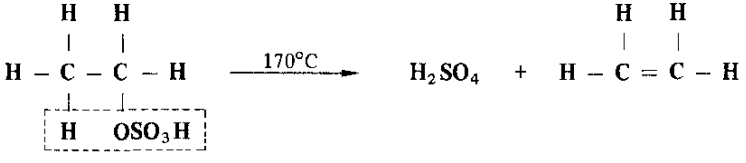
Ao invés da alumina pode-se utilizar H_2SO_4 concentrado.

A reação então se processa em 2 etapas:



ácido etil sulfúrico

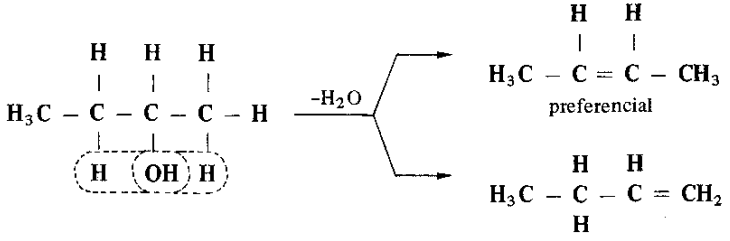
Aquecendo-se o ácido etil sulfúrico a 170°C obtém-se o alceno com liberação do H_2SO_4



Qual dos H é eliminado?

O hidrogênio a ser eliminado é do carbono vizinho do –OH.

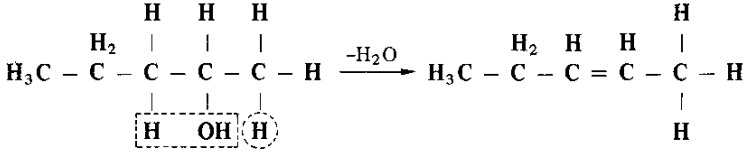
Se ocorrer duas possibilidades, as duas reações ocorrerão com preferência para uma delas.



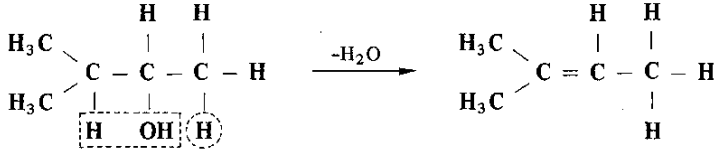
preferencial

No exemplo ilustrado forma-se grande quantidade de buteno - 2 e pouco buteno - 1.

Vejamos os produtos preferenciais em outros casos:



penteno - 2



metil – buteno - 2

Observamos que sai o *H do carbono menos hidrogenado.*

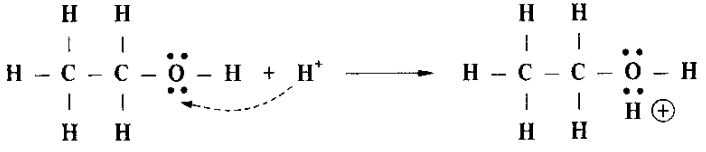
Esta observação já havia sido notada empiricamente em 1875 e era conhecida como *Regra de Saytzeff.*

Na desidratação dos álcoois o –OH sai de preferência, com o H do carbono, adjacente mais pobre em hidrogênio.

A explicação da regra de Saytzeff é baseada num fenômeno chamado hiperconjugação, o qual não vamos discutir aqui, pois foge do nível desse curso.

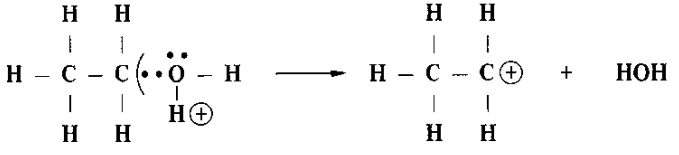
O mecanismo da desidratação dos álcoois diante de um ácido forte (como H_2SO_4) é:

a) Ataque do H^+ → adição eletrófila:



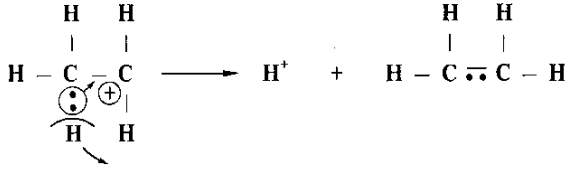
íon oxônio

b) Eliminação da água e formação do íon carbônio:



íon carbônio

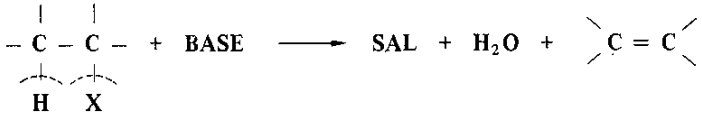
c) Eliminação do H do carbono vizinho:



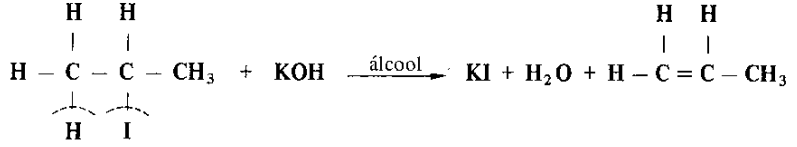
Lembremos ainda que o mecanismo dessa reação é denominada E_1 ou seja eliminação monomolecular, visto no capítulo dos mecanismos das reações.

2) ELIMINAÇÃO DE HX DE DERIVADOS HALOGENADOS

A reação, em linhas fundamentais é:



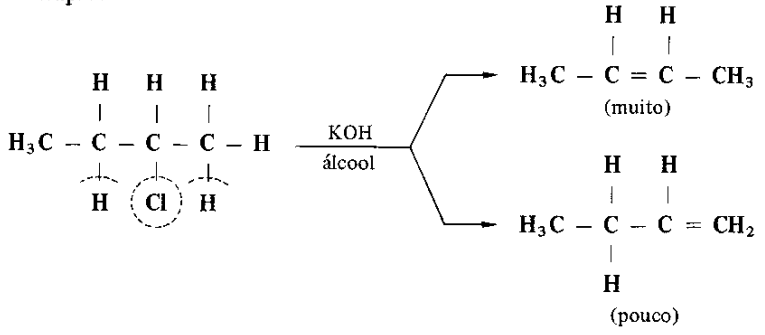
Exemplos:



A reação é realizada em meio alcoólico.

Da mesma forma que no caso da desidratação de álcoois, na formação da dupla, sai preferencialmente o H do carbono adjacente (ao do halogênio) mais pobre em H.

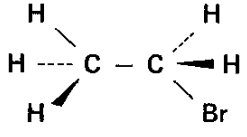
Exemplo:



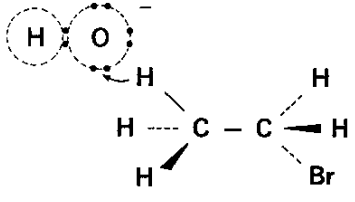
Mecanismo da eliminação de HX.

Trata-se de uma eliminação bimolecular E_2.

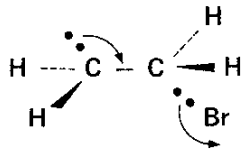
Seja o brometo de etila



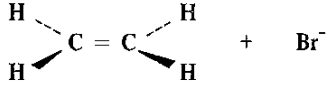
Inicialmente ocorre um ataque nucleófilo de OH^- na posição oposta ao Br.



Simultaneamente o par de elétrons do H atacado vai formar a ligação π que por sua vez obriga o Br sair na forma de Br^- e associar-se ao cátion da base (reagente).



Resultarão então:



A equação iônica é:

$$HO^- + H_3C - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{\text{álcool}} H_2O + H_2C = CH_2 + Br^-$$

3) SÍNTESE DE GRIGNARD

Os haletos do tipo alílicos são capazes de reagir com os compostos de alquil-magnésio (Grignard) e produzem alcenos.

$$Mg\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}CH_2 - CH_3 \\ Br\end{matrix} + Br - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = CH_2 \xrightarrow{\text{(éter)}}$$

$$MgBr_2 + H_2C = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle H_2}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle H_2}{\underset{|}{C}} - CH_3$$

penteno - 1

A reação não pode ser feita na água, pois hidrolisaria o composto de Grignard.

O haleto deve ser do grupo alílico, pois assim a reação será bem mais fácil.

Já vimos anteriormente que quando um *composto ou íon* tem *estrutura ressonante* ele é mais *estável.*

Um composto alílico $R - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - X$ apresenta facilidade em se ionizar, já que o íon carbônio formado tem estrutura ressonante.

$$R - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = C - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}} - H \longrightarrow X^- + R - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = C - \overset{\displaystyle \oplus}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}} - H$$

íon carbônio

No íon carbônio os elétrons da dupla podem pular para o carbono vizinho e vice-versa.

$$R - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = C - \overset{\displaystyle \oplus}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}} - H \longleftrightarrow R - \overset{\displaystyle \oplus}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}} - C = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - H$$

estruturas ressonantes

Se a estrutura é ressonante o cátion tem uma boa facilidade em se formar, o que facilitará a sua reação com o composto de Grignard.

No caso do brometo de alila, utilizada na síntese de Grignard exemplificada temos:

$$H_2C = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - Br \xrightarrow{-Br^-} \begin{matrix} H_2C = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - CH_2 \\ \updownarrow \\ + \quad H_2C - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = CH_2 \end{matrix}$$

ressonância

Vimos no capítulo dos alcanos que os compostos de Grignard reagem através de uma *substituição eletrófila.*

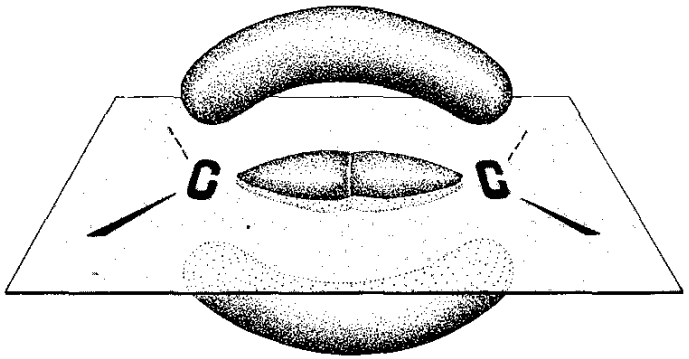
Então, o reagente que ataca o composto de Grignard deve ser um cátion (no caso o íon carbônio).

$$Mg\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}C_2H_5 \\ Br\end{matrix} + H_2\overset{+}{C} - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - CH_2 \longrightarrow Mg^{++} + Br^- + H_5C_2 - \underset{\displaystyle H_2}{\underset{|}{C}} - C = CH_2$$

Assim, todos os derivados do tipo alílico ou seja $R-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H_2}{C}-X$ reagem com compostos de Grignard produzindo alcenos.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

Lembremos que os alcenos têm a ligação π. Na realidade o orbital π é constituído de duas regiões ou sejam, duas nuvens eletrônicas. Veja o capítulo 4 do livro de Atomística.



A nuvem eletrônica do orbital π sendo uma região negativada permite com grande facilidade o ataque de um *reagente eletrófilo.*

Os alcenos produzem reações de adição; como a reação inicia com um ataque eletrófilo chamaremos de *adição eletrófila.*

Vejamos alguns casos.

1) REAÇÃO COM OS HALOGÊNIOS: Cl_2, Br_2 e I_2

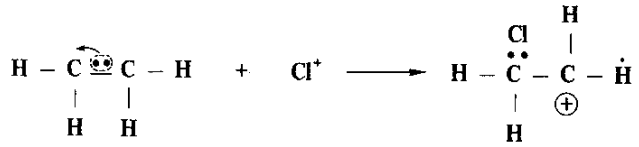
$$H_2C=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl\quad Cl}{H_2C-CH_2}$$

O mecanismo da reação é:

I) Primeiro, a molécula de Cl_2 sofre uma cisão heterolítica

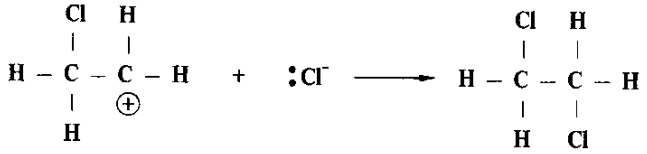
$$:\!\ddot{Cl}\!:\!\ddot{Cl}\!: \longrightarrow {}^{3}Cl^{+} + :Cl^{-}$$

II) Em seguida o cátion Cl^+ (eletrófilo) irá atacar o alceno e obtém-se um carbocátion ou íon carbônio.



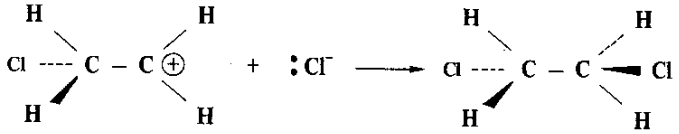
íon carbônio

III) Finalmente o íon carbônio reage com o ânion Cl^-. Nesta reação o Cl^- atua como uma base de Lewis, enquanto que antes (na reação II) o Cl^+ era um ácido de Lewis.



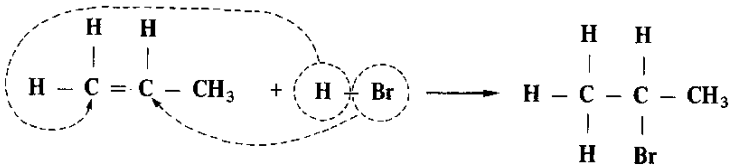
O ataque do Cl^- é feito por trás em relação ao outro átomo de cloro. Os átomos de cloro, em virtude da repulsão entre si, orientam-se espacialmente na posição trans.

A última reação, estereoquimicamente seria:



2) REAÇÃO COM HX

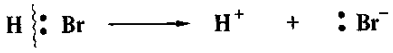
Seja a seguinte reação:



brometo de isopropila

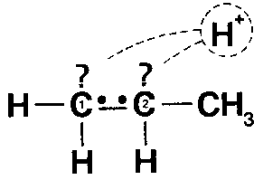
O *mecanismo* da reação é análogo ao caso anterior.

I) Inicialmente o HBr sofre uma dissociação heterolítica.



II) A seguir o H^+ (reagente eletrófilo) atacará o alceno.

No entanto, em qual carbono irá o H^+? A resposta é simples: basta a gente saber em qual C irá se deslocar o par de elétrons π.

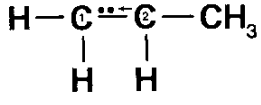


O carbono 1 está ligado apenas a átomos de hidrogênio. Lembremos que no estudo do mecanismo das reações o efeito $+I_s$ do H era muito fraco.

O radical $-CH_3$ produz efeito $+I_s$ mais forte.

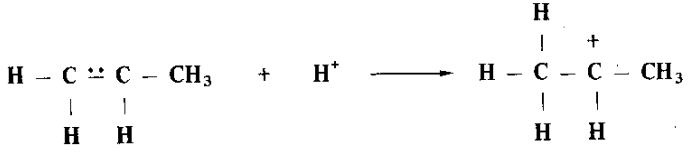
O carbono 2 tem um radical *metil*. Este radical é elétron-repelente; os elétrons do carbono 2 são mais repelidos. O carbono 2 ficará sujeito a um efeito $+I_s$ *mais forte* que no carbono 1.

O par de elétrons está mais do lado do carbono 1.



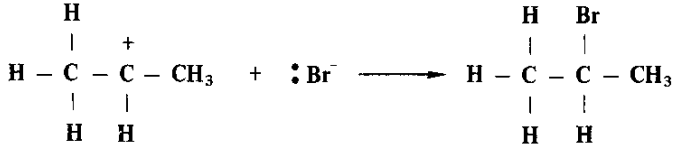
Conseqüência: *o par de elétrons deslocará para o carbono* 1 diante de *ataque eletrófilo.*

O hidrogênio dirige-se para o carbono 1; o carbono 2 fica com deficit de elétron formando um carbocátion.

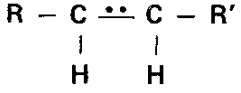


carbocátion ou
íon carbônio

III) Finalmente o carbocátion reagirá com o Br^-.

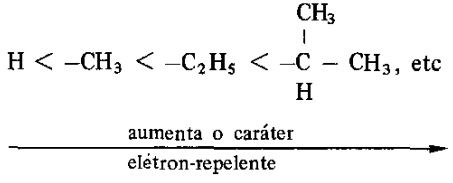


Resumindo: Vejam os carbonos de um alceno.



Na reação desse alceno com HX o hidrogênio irá para um dos carbonos da dupla ligação. Em qual?

O H^+ *irá para o carbono* que estiver ligado ao radical (R ou R') que seja *menos elétron-repelente.*



Antes de surgir as explicações vistas (mecanismos) para a adição de HX, já em 1869 o químico russo Vladimir V. Markownikoff havia formulado uma regra empírica.

A regra de *Markownikoff* é:

Nas reações de adição de H^+X^- ou X^+OH^- o íon positivo liga-se ao carbono insaturado mais hidrogenado.

Regra minemônica para guardar as regras de Markownikoff e de *Saytzeff.*

Ambos eram russos porém com "idéias" anti-socialistas para o hidrogênio.

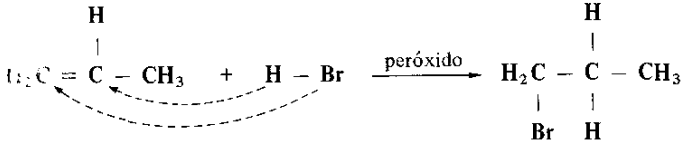
a) saída do H → tire o H daquele que for mais pobre em H (Saytzeff)

b) entrada de H → dê o H àquele que é mais rico em H (Markownikoff)

2a) *Reação de HX em presença de peróxidos*

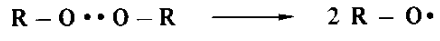
É também conhecida como reação de Karasch. Neste caso a orientação de adição dos radicais é exatamente contrária à regra de Markownikoff.

Utilizemos um peróxido orgânico R – O – O – R.

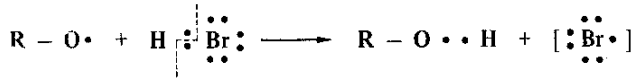


Por que isso ocorre? Vejamos os mecanismos da reação:

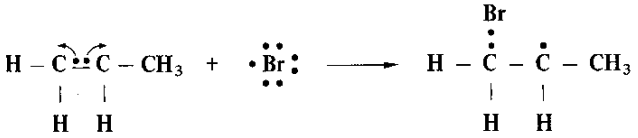
I) Um peróxido sofre facilmente uma cisão homolítica, antes da cisão do HBr.



II) Em seguida o radical R – O• ataca o HBr causando também uma cisão homolítica em HBr.

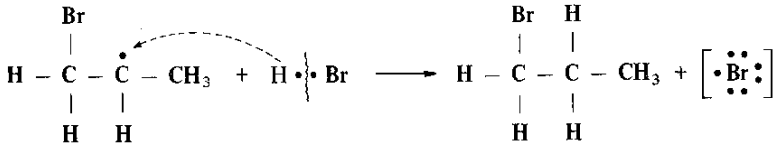


III) O halogênio Br (neutro) ataca o alceno produzindo um radical livre (neutro)



radical livre

IV) Agora o radical livre ataca a outra molécula de HBr.

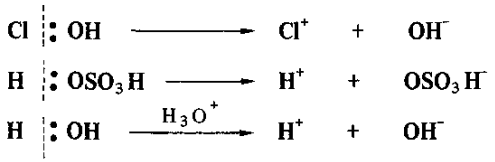


o •Br ataca uma nova molécula de alceno, e assim sucessivamente.

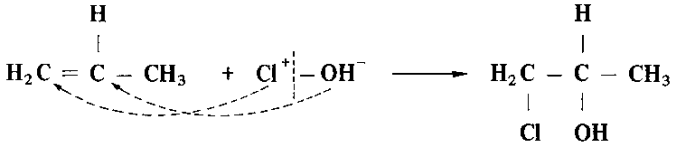
Esta reação é de adição por radical livre.

3) REAÇÕES COM HClO, H_2SO_4 e HOH

As reações de alcenos com os compostos acima são do tipo de *adição eletrófila*. Sabendo-se como eles se ionizam, o mecanismo é análogo ao caso do HX, obedecendo a regra de Markownikoff.

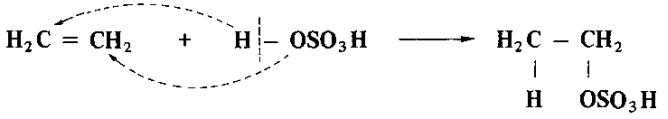


Vejamos alguns exemplos:



cloridrina propilênica

Na reação de um alceno com ácido hipocloroso o Cl^+ será o agente eletrófilo. O produto final dessa reação é chamada *cloridrina*. Observe a regra de Markownikoff.

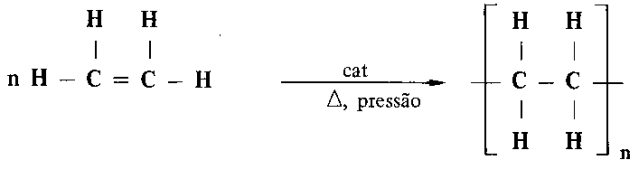


ácido etil - sulfúrico

A partir do ácido etil - sulfúrico pode-se obter o álcool etílico.

4) POLIMERIZAÇÃO

O caso mais importante nos alcenos é a polimerização do etileno. Esta produz um plástico muito conhecido e chamado polietileno.



5) COMBUSTÃO DOS ALCENOS

Utilizando-se excesso de oxigênio os alcenos queimam produzindo gás carbônico e água. A equação da combustão é:

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \longrightarrow n\ CO_2 + n\ H_2O$$

6) OXIDAÇÃO DOS ALCENOS

Existem 3 tipos principais de oxidação dos alcenos.

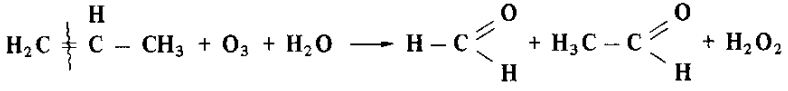
a) com O_3 (ozona)

b) com $KMnO_4$ em meio básico e neutro

c) com $KMnO_4$ em meio ácido

6a) *Oxidação com O_3*

Os alcenos sofrem *oxidações diante do O_3* ocorrendo uma ruptura na dupla ligação, resultando moléculas de *aldeídos ou cetonas.*



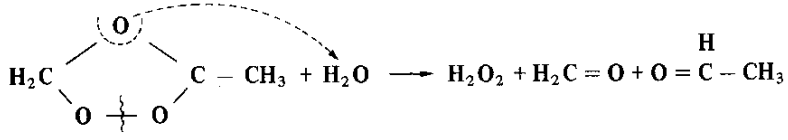
Em particular os aldeídos são oxidados a ácidos pelo próprio H_2O_2 que se forma na reação; por isso "destroi-se" o H_2O_2 com redutores.

A reação se dá em duas etapas:

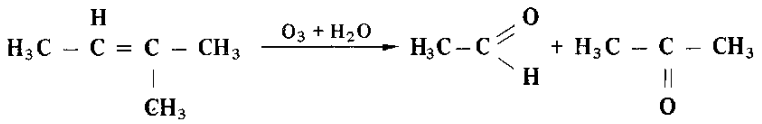
I) formação do ozonídio ou ozoneto

ozonídio

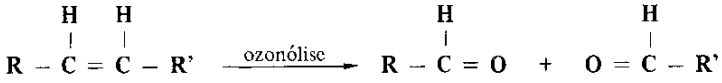
II) Em seguida o ozonídio é hidrolisado. O ozonídio é um composto altamente explosivo razão pela qual a ozonização já é realizada em presença da água.



A reação é denominada ozonólise. Se o carbono da dupla ligação tiver um radical, resultará uma cetona.



A equação geral da ozonólise é:



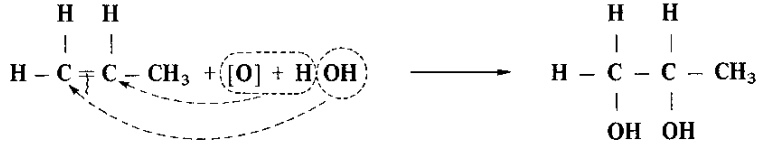
6b) *Reação com $KMnO_4$ em meio básico ou neutro*

O permanganato em meio básico ou neutro é um oxidante brando; não chega a romper a dupla, mas reage introduzindo radicais –OH na cadeia.

A decomposição do permanganato é:

$$2\ KMnO_4 \xrightarrow[\text{ou neutro}]{\text{básico}} 1\ K_2O + 2\ MnO_2 + 3\ [O]$$

Diante de um alceno a atuação será do [O].



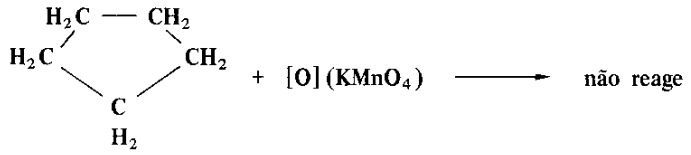
propanodiol - 1, 2

O produto é um diálcool de OH vizinhos, álcoois desse tipo são chamados de α-glicóis.

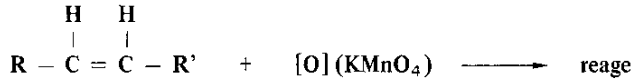
O $KMnO_4$ constitui uma solução violeta intensa; quando ele passa a MnO_2 precipita esse óxido marron escuro.

Quando o $KMnO_4$ reage a cor violeta desaparece.

Os ciclanos possuem a mesma fórmula dos alcenos (C_nH_{2n}). No entanto, como elas não possuem duplas, não dá reação com o oxidante brando.



$$+ [O]\,(KMnO_4) \longrightarrow \text{não reage}$$

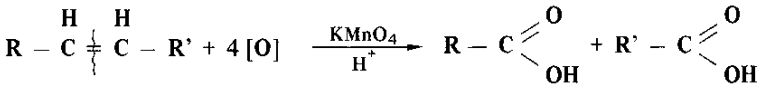


$$+ [O]\,(KMnO_4) \longrightarrow \text{reage}$$

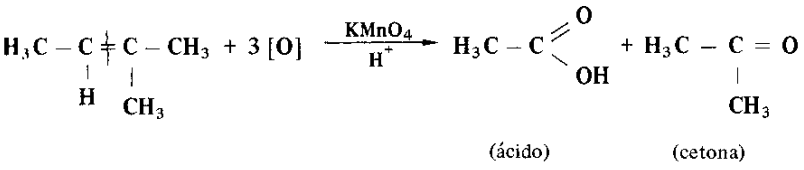
Conclusão: A reação do $KMnO_4$ em meio básico ou neutro é importante para distinguir um *alceno* de um *ciclano*. A reação é conhecida como *reação de Baeyer.*

(6c) *Reação com $KMnO_4$ em meio ácido*

Nesta condição o oxidante é bastante enérgico e produz ruptura na posição da dupla ligação.



Os produtos da reação são ácidos carboxílicos. Se o carbono da dupla possui radicais poderá dar cetona.



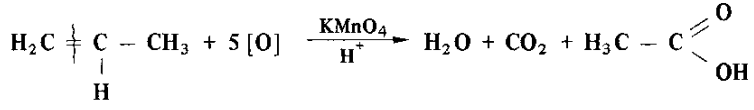
(ácido) (cetona)

Mecanismo da oxidação:

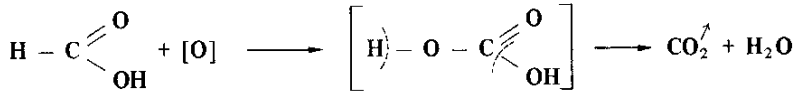
Rompe-se a *dupla ligação* com a entrada de =O nas posições da ruptura.

Produzem-se inicialmente *aldeídos* ou *cetonas*. Os aldeídos serão em seguida, oxidados a *ácido.*

Quando a dupla estiver na extremidade da cadeia, deveria se produzir ácido fórmico. Este, no entanto é oxidado a CO_2 e água.



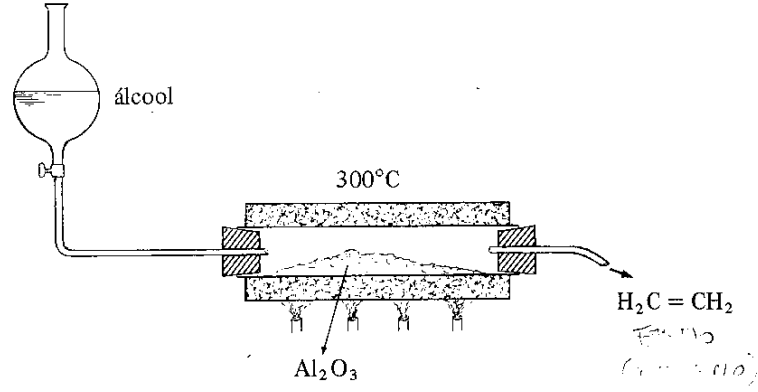
A reação de oxidação do ácido fórmico é:



7) ESTUDO DO ETILENO (ETENO)

É um gás incolor de P.E. = -130°C solúvel em solventes orgânicos.

Sua preparação em laboratório é a partir do álcool etílico, aquecendo-o a 300°C aproximadamente em presença de Al_2O_3.

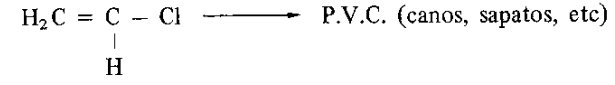


Industrialmente é obtido pela destilação da hulha (Alemanha), dos gases naturais (França) e do cracking do petróleo (E.E.U.U.).

É um produto bastante importante para as sínteses orgânicas principalmente nas indústrias dos plásticos.

Os principais produtos polimerizantes são:

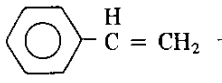
$H_2C = CH_2 \longrightarrow$ polietileno (saquinho plástico)



cloreto de vinila

$$H_2C = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} - Cl \longrightarrow \text{Saran (fibra sintética)}$$

cloreto de vinilideno



$$\longrightarrow \text{poliestireno (plástico dos compartimentos de geladeira)}$$

estireno ou
vinil - benzeno

Todos os compostos acima empregam o etileno industrial como fonte de matéria prima.

Outra grande aplicação do etileno está na obtenção do óxido de etileno pelo aquecimento com o ar.

$$H_2C = CH_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow[Ag]{170°C} H_2C \underset{O}{\diagup\diagdown} CH_2$$

óxido de etileno

O óxido de etileno tem larga aplicação na indústria de explosivos, solventes, plásticos acrílicos, etc.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Qual é a fórmula geral dos alcenos? Qual é o outro grupo de compostos que possui a mesma fórmula geral?

2) Dê o nome oficial do composto abaixo:

$$H_2C = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}} - CH_3$$

3) Quais os nomes dos isômeros cíclicos do buteno-2?

4) Qual é o nome e a fórmula estrutural do mais simples alceno que possui isomeria cis-trans?

5) Enuncie a regra de Saytzeff.

6) Qual é o nome do composto produzido pela desidratação do seguinte álcool?

$$H_3C - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}} - CH_3$$

7) Enuncie a regra de Markownikoff.

8) Um alceno, por oxidação enérgica, utilizando $KMnO_4$ em meio ácido, produziu ácido acético e propanona. Qual era o nome oficial do alceno?

9) A desidratação dos álcoois em meio ácido é *iniciada* por:

a) adição eletrófila
b) adição nucleófila
c) eliminação monomolecular E_1
d) eliminação bimolecular E_2
e) substituição nucleófila S_N2.

10) Aquecendo-se com KOH (potassa) alcoólica o composto:

$$H_3C - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}} - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}} - CH_3$$

forma-se um alceno. Qual das afirmações seguintes é falsa com referência a essa reação?

a) O OH^- efetuará um ataque nucleófilo.
b) A reação é do tipo E_2.
c) Não haverá formação do íon carbônio.
d) Formar-se-á o buteno-1.
e) Haverá formação de um complexo intermediário.

11) Na reação do metil – buteno - 2 com HCl haverá formação de:

a) 2 - cloro – metil – buteno - 2.
b) 2 - cloro – 2 - metil – butano.
c) 3 - cloro – 2 - metil – butano.
d) 1 - cloro – 2 - metil – butano.
e) 2 - cloro – 3 - metil – butano.

12) Na ozonólise do metil – buteno - 2, seguida de hidrólise, formarão:

a) propanal e etanal.
b) propanal e propanona.
c) metil – butanal.
d) 2 - metil – propanal.
e) etanal e propanona.

Capítulo 7

ALCINOS

DEFINIÇÃO
NOMENCLATURA
ISOMERIA
ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES
ESTUDO DO ACETILENO
EXERCÍCIOS

ALCINOS

DEFINIÇÃO

São hidrocarbonetos alifáticos que possuem uma tripla ligação. São também denominados hidrocarbonetos acetilênicos.

Sua fórmula geral é C_nH_{2n-2} que é a mesma fórmula dos ciclenos e alcadienos.

NOMENCLATURA

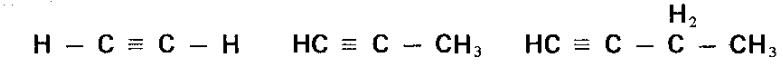
A nomenclatura dos alcinos é análoga a dos alcenos.

Agora a desinência é *INO*. A regra de nomenclatura é:

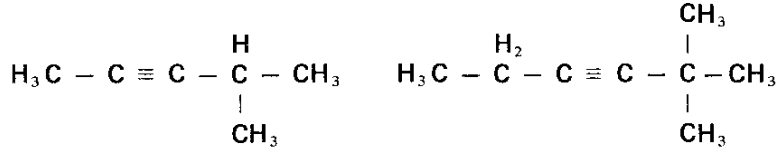
a) Descobrir a cadeia principal (a mais longa) que contenha a tripla ligação.

b) Numerar a cadeia a partir da extremidade mais próxima da tripla ligação.

c) Se a tripla estiver bem no centro da cadeia, adota-se a regra dos menores números, para a localização dos radicais.



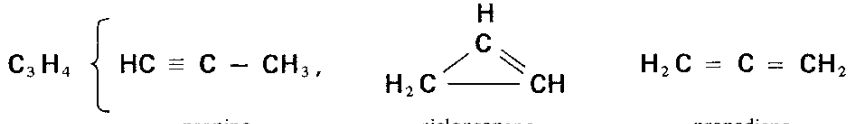
etino (acetileno) — propino (alileno) — butino-1



4 - metil - pentino - 2 — 2,2 - dimetil - hexino - 3

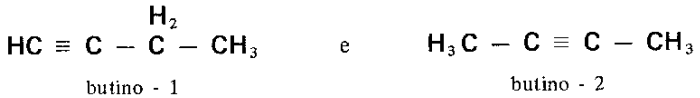
ISOMERIA

Pela fórmula geral C_nH_{2n-2} pode-se notar que os alcinos com 3 ou mais carbonos são isômeros dos ciclenos e alcadienos.

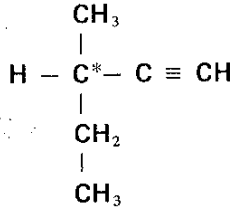


propino (alileno) — ciclopropeno — propadieno (aleno)

A mudança da posição da tripla ligação produz isômeros de posição.



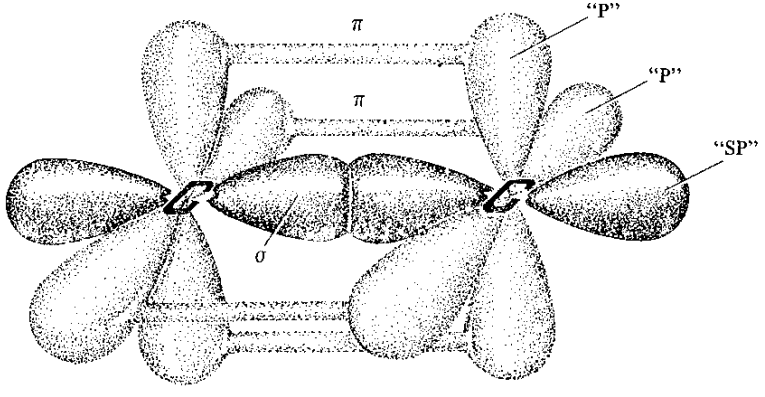
Quanto à isomeria espacial, só poderá apresentar a isomeria óptica, desde que exista um carbono assimétrico.

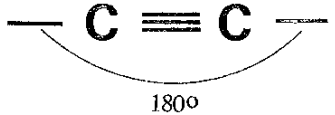


3 - metil - pentino - 1

ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO

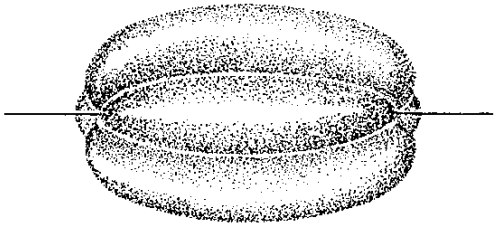
A tripla ligação estabelecida entre 2 átomos de carbono é constituída de uma ligação σ (sigma) e duas ligações π (pi).





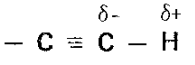
Cada átomo de carbono sofreu hibridação "sp" e o ângulo entre as valências "livres" é de 180°.

A representação anterior é puramente esquemática. Realmente, na tripla ligação, as duas ligações π constituem uma "nuvem" eletrônica quase cilíndrica:

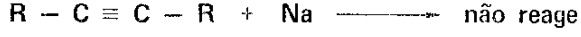


Orbitais π

O *hidrogênio ligado ao carbono da tripla ligação* fica altamente polarizado adquirindo um *caráter ácido* o que veremos em diversas reações.



Assim, a presença ou não, do hidrogênio no carbono da tripla ligação faz com que os alcinos tenham propriedades diferentes:

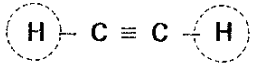


Diante disso vamos classificar os alcinos em dois grupos.

a) Alcinos verdadeiros: que possuem H no carbono da tripla ligação.

b) Alcinos falsos: aqueles que não possuem H no carbono da tripla ligação.

Exemplos:



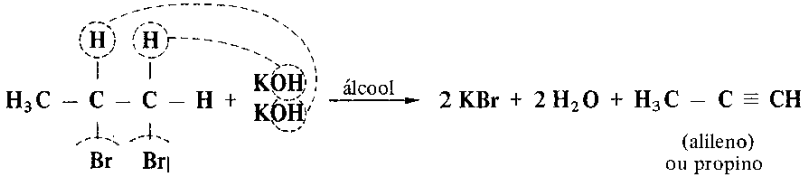
O acetileno é o único alcino duplamente verdadeiro.

PREPARAÇÕES

1) A PARTIR DE DERIVADOS HALOGENADOS.

Derivados halogenados convenientes podem ser submetidos a reações de eliminação, análogas às reações de obtenção de alcenos.

Por exemplo: podemos utilizar um derivado dihalogenado com potassa alcoólica:



2) A PARTIR DE DERIVADO HALOGENADO COM ACETILETO DE SÓDIO.

$$H_3C - I + Na - C \equiv CH \longrightarrow HC \equiv C - CH_3 + NaI$$

acetileto de sódio

Trata-se uma reação de síntese que aumenta o número de carbonos na cadeia.

Esta reação tem o mecanismo $S_{N}2$ (substituição nucleófila bimolecular).

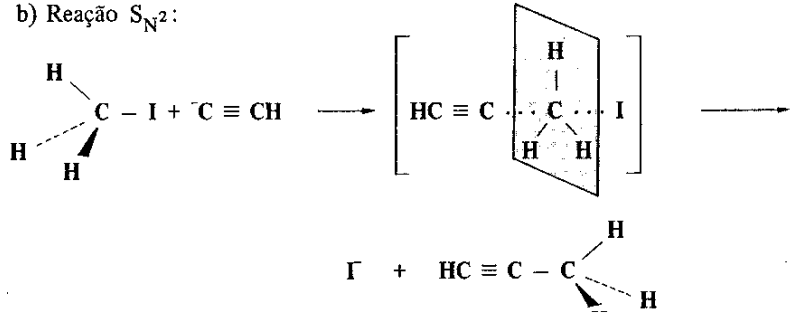
Então, o melhor reagente halogenado seria (metil)–X já que no radical metil o efeito $+I_S$ do H é pequeno (veja mecanismo de reações – pág.).

A reação em questão pode ser encarada em duas etapas:

a) Reação de dissociação do acetileto:

$$HC \equiv C - Na \longrightarrow HC \equiv C^- + Na^+$$

b) Reação $S_{N}2$:



PROPRIEDADES

Dentre as reações, são importantes a dos *alcinos verdadeiros* e especialmente do *acetileno* em virtude da sua importância industrial.

Nos alcinos falsos, as reações são praticamente análogas às dos alcenos, em doses duplicadas.

Os alcinos dão reações de adição semelhante às dos alcenos, porém são menos reativos que os alcenos.

Os alcinos dão reações tanto de adição eletrófila como de adição nucleófila, dependendo da natureza dos reagentes.

Desta forma pode-se dizer que com respeito à adição os alcinos possuem comportamento intermediário *entre* os *alcenos* e os *compostos carbonilados.*

ALCENO → só dá reação eletrófila

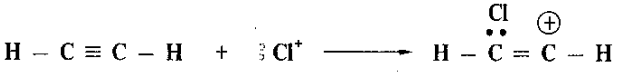
ALCINO → dá tanto reação eletrófila como nucleófila

compostos com CARBONILA → só dá reações nucleófilas.

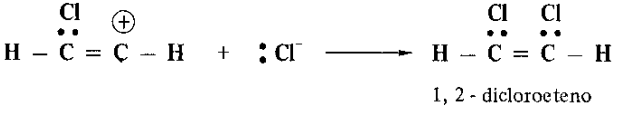
a) CLORAÇÃO (adição eletrófila)

A reação com Cl_2 é iniciada por um *ataque eletrófilo.*

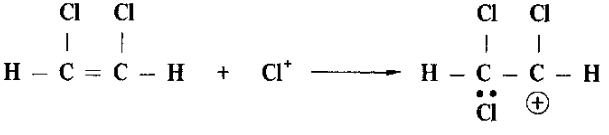
$$Cl_2 \longrightarrow {}^{3}Cl^+ + {}^{:}Cl^-$$

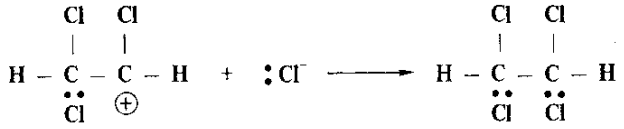


Em seguida o carbocátion (ou íon carbônio) adiciona o íon Cl^-.



O composto formado reage com mais uma molécula de cloro em excesso, formando o derivado tetraclorado. Esta reação é análoga à de um alceno com o Cl_2 – será também iniciado por um ataque eletrófilo.

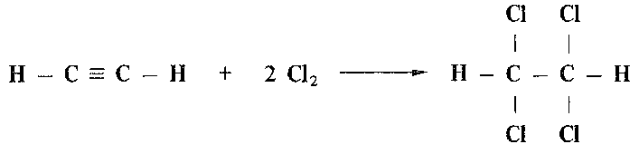




s - tetracloroetano

(s) ≡ simétrico

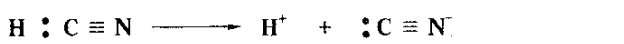
A reação global seria:



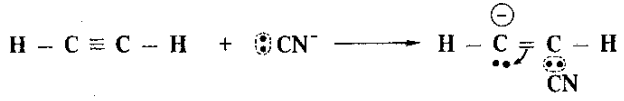
b) REAÇÃO COM HCN (adição nucleófila)

Neste caso a reação é do *tipo nucleófilo*, pois o ataque é feito inicialmente a um carbono que necessita de elétrons (o carbono oferece o núcleo e porta-se como um ácido de Lewis).

Inicialmente ocorre uma pequena dissociação do HCN.

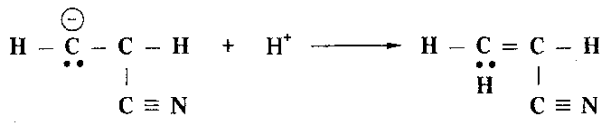


Eis o ataque nucleófilo do CN :

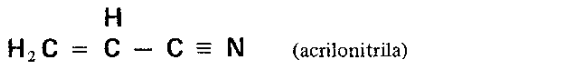


carboânion

Em seguida o carboânion reage com H^+:



O composto formado é o acrilonitrila:



(acrilonitrila)

Este composto chama-se acrilonitrila porque quando ela é hidrolizada produz o *ácido acrílico*. Este ácido é um produto muito importante na fabricação de polímeros. Os importantes polímeros do ácido acrílico são Orlon e Crylon utilizado como fios sintéticos nas indústrias texteis.

Quando saberei se a reação é eletrófila ou nucleófila?

Muito fácil.

Reagentes que dão reações com os *ALCENOS*, e que reagem também com os *ALCINOS* são todos reagentes *ELETRÓFILOS.*

Exemplos: HX, X_2, etc.

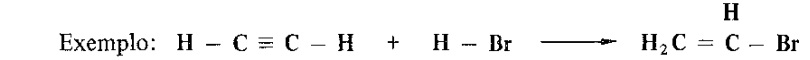
Reagentes que dão reações com *CETONAS, ALDEÍDOS* ou *NITRILAS* (evidentemente não reagem com alcenos) e que reagem com ALCINOS, são reagentes *NUCLEÓFILOS.*

Exemplos: HCN, H – OH, $H_3C - C(=O)-OH$, etc.

Continuemos examinando algumas reações de importância industrial:

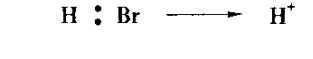
c) REAÇÕES COM HX (eletrófila)

Os alcinos produzem reações eletrófilas com ácidos halogenídricos.

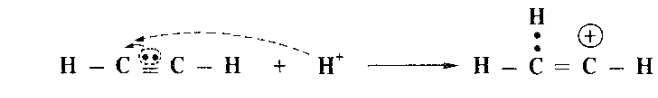


Temos as seguintes etapas:

I) Cisão heterolítica do HBr

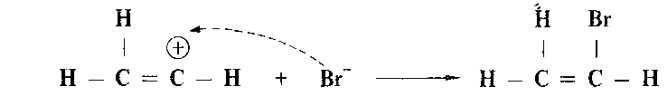


II) Ataque eletrófilo do H^+



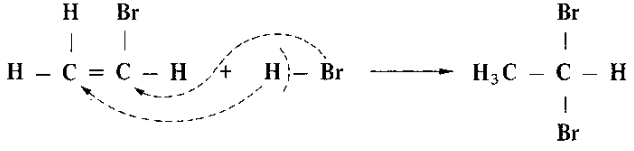
íon carbônio

III) Reação do íon carbônio com Br^-



brometo de vinila

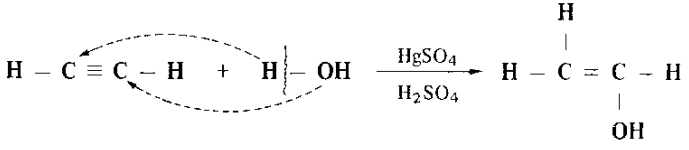
Adicionando-se excesso de HBr teremos finalmente um derivado dihalogenado geminado, pois haverá obediência à regra de Markownikoff.



1, 1 - dibromo - etano

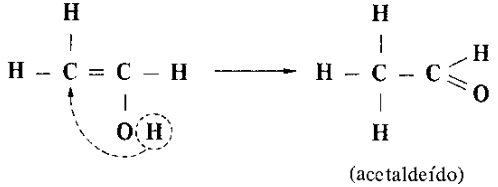
d) HIDRATAÇÃO DOS ALCINOS

A hidratação catalítica produz *cetonas*. No caso particular do acetileno, sua hidratação produz o acetaldeído.



(enol)

O enol é instável e tautomeriza-se na forma aldeídica pela transposição do átomo de H.



(acetaldeído)

A partir do acetaldeído pode se obter álcool etílico, ácido acético e acetona.

e) POLIMERIZAÇÃO

Alguns alcinos podem polimerizar-se, ou seja:

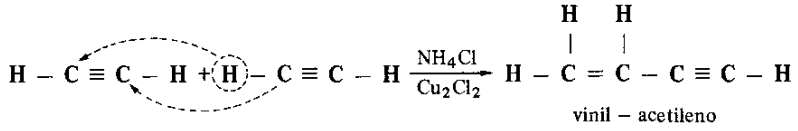
$$n \text{ moléculas} \longrightarrow 1 \text{ molécula complexa}$$

$$n\ C_xH_{2x-2} \longrightarrow (C_xH_{2x-2})_n$$

Em particular, interessa-nos a polimerização do acetileno.

e-1) DIMERIZAÇÃO

Duas moléculas de acetileno podem associar-se dando um importante produto industrial:

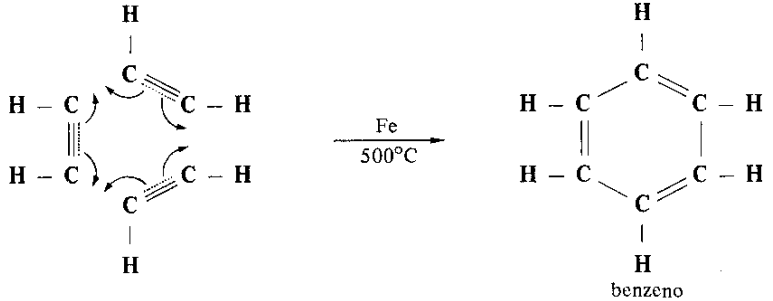


vinil – acetileno

Este composto é o produto intermediário na fabricação da borracha sintética.

e-2) TRIMERIZAÇÃO

Aquecendo-se o acetileno e fazendo-o passar em tubos de ferro a 500°C obtém-se o benzeno:



benzeno

O processo não é industrial porque existem outras fontes de extração do benzeno (do alcatrão da hulha e petróleo).

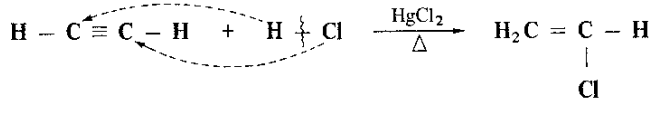
e-3) POLIMERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO ACETILENO

Muitos compostos derivados do acetileno são utilizados para obter polímeros sintéticos.

Citemos alguns deles:

I) *Cloreto de vinila*

O cloreto de vinila é obtido pela reação do acetileno com HCl.



cloreto de vinila

A polimerização do cloreto de vinila produz o P.V.C. (policloreto de vinila) que é um plástico importante.

II) *Acetato de vinila*

A reação do acetileno com o ácido acético produz o acetato de vinila:

$$H_3C-C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + H-C\equiv C-H \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} H_3C-C\overset{O}{\underset{O-C=CH_2}{<}} \quad (H \text{ em } O-C=CH_2)$$

acetato de vinila

A polimerização do acetato de vinila produz o P.V.A (poliacetato de vinila) que é um outro plástico importante.

f) REAÇÕES PARTICULARES DOS ALCINOS VERDADEIROS

O alcino verdadeiro possui H polarizado que pode ser substituído por um metal.

$$R-C\equiv C-\overset{\delta+}{H}$$

Quando esse H é substituído por Na, Ag, Cu, etc temos os compostos denominados ACETILETOS.

Em especial, os acetiletos de Ag e Cu são sólidos insolúveis na água e que quando secos são altamente explosivos, sendo suceptíveis até a choques.

Para a obtenção de acetiletos podemos utilizar como reagente: Na (metálico), $AgNO_3$ amoniacal, Cu_2Cl_2 amoniacal.

Exemplos:

$$R-C\equiv C-H + Na \longrightarrow R-C\equiv C-Na + \tfrac{1}{2}H_2\uparrow$$

acetileto de sódio

$$R-C\equiv C-H + AgNO_3 \xrightarrow{NH_4OH} R-C\equiv C-Ag + HNO_3$$

acetileto de prata

$$2\,R-C\equiv C-H + Cu_2Cl_2 \xrightarrow{NH_4OH} 2\,R-C\equiv C-Cu + 2\,HCl$$

acetileto de cobre

$$R-C\equiv C-R' + AgNO_3 \xrightarrow{NH_4OH} \text{não reage}$$

Repare que o alcino falso não reage com esses reagentes.

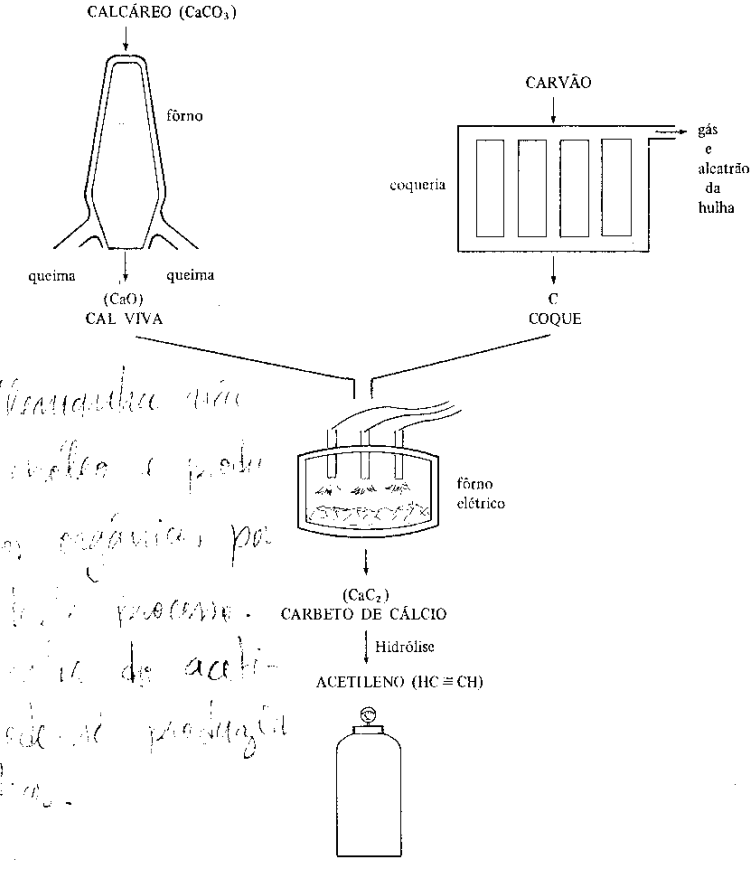
Poderemos aplicar esta reação para diferenciar um alcino falso de um verdadeiro.

ESTUDO DO ACETILENO

a) OBTENÇÃO INDUSTRIAL

Quase que a totalidade do acetileno é obtido industrialmente do carbeto ou carbureto de cálcio.

Este, por sua vez é obtido a partir do *coque* e *cal viva* (CaO) num forno elétrico.



As principais reações do esquema anterior são:

a) Obtenção da cal viva.

$$\underset{\text{calcáreo}}{CaCO_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{cal viva}}{CaO} + CO_2\uparrow$$

b) Síntese do carbeto em forno elétrico

$$CaO + 3\,C \xrightarrow{2200°C} \underset{\text{"carbureto"}}{CaC_2} + CO\uparrow$$

c) Hidrólise do carbureto.

$$CaC_2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \longrightarrow Ca(OH)_2 + \underset{\text{acetileno}}{H-C\equiv C-H}$$

Na prática vende-se o próprio "carbureto" e o acetileno é preparado "na hora" em dispositivos especiais.

Às vezes o acetileno é "engarrafado" em tubos de aço. No interior desse tubo existe um material poroso (terras infusórias) e muita *acetona* que dissolve bastante o acetileno. O material poroso é para evitar a detonação da solução acetona + acetileno que é sensível a choques.

Outro processo que foi usado antigamente é o de Berthelot que utiliza eletrodos de grafite em arco voltaico numa atmosfera de hidrogênio.

$$\underset{\text{(eletrodos)}}{2\,C} + \underset{\text{(gás)}}{H_2} \xrightarrow[\text{voltaico}]{\text{arco}} H-C\equiv C-H$$

b) PROPRIEDADES FÍSICAS

O acetileno é um gás incolor e inodoro. Quando se prepara o acetileno a partir do carbureto nota-se no entanto um odor ruim. Isso é devido a impurezas sulfuradas que acompanham o carbureto e se desprendem durante a hidrólise.

Tem ponto de ebulição a -82°C. Sua liquefação por pressurização é muito perigosa, pois o acetileno tem alto conteúdo energético. Na síntese total temos:

$$2\,C + H_2 \xrightarrow[\text{voltaico}]{\text{arco}} H-C\equiv C-H \quad \Delta H = +54\ \text{Kcal}$$

Na síntese houve absorção de 54 kcal por mol de acetileno.

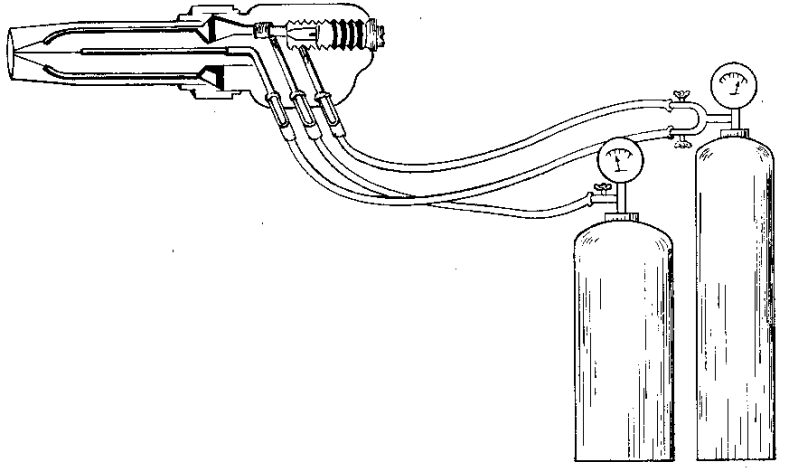
É pouco solúvel na água (1 litro de água dissolve 1 litro de acetileno medido nas CNTP). É muito solúvel na acetona: 1 litro de acetona dissolve 300 litros de acetileno.

c) APLICAÇÕES

Uma das principais aplicações é como gás de maçarico oxi-acetilênico que produz elevadíssimas temperaturas, capaz de "cortar" chapas de aço.

O acetileno quando queima com O_2 do ar dá uma chama luminosa e a reação é incompleta produzindo muita fuligem (C em pó).

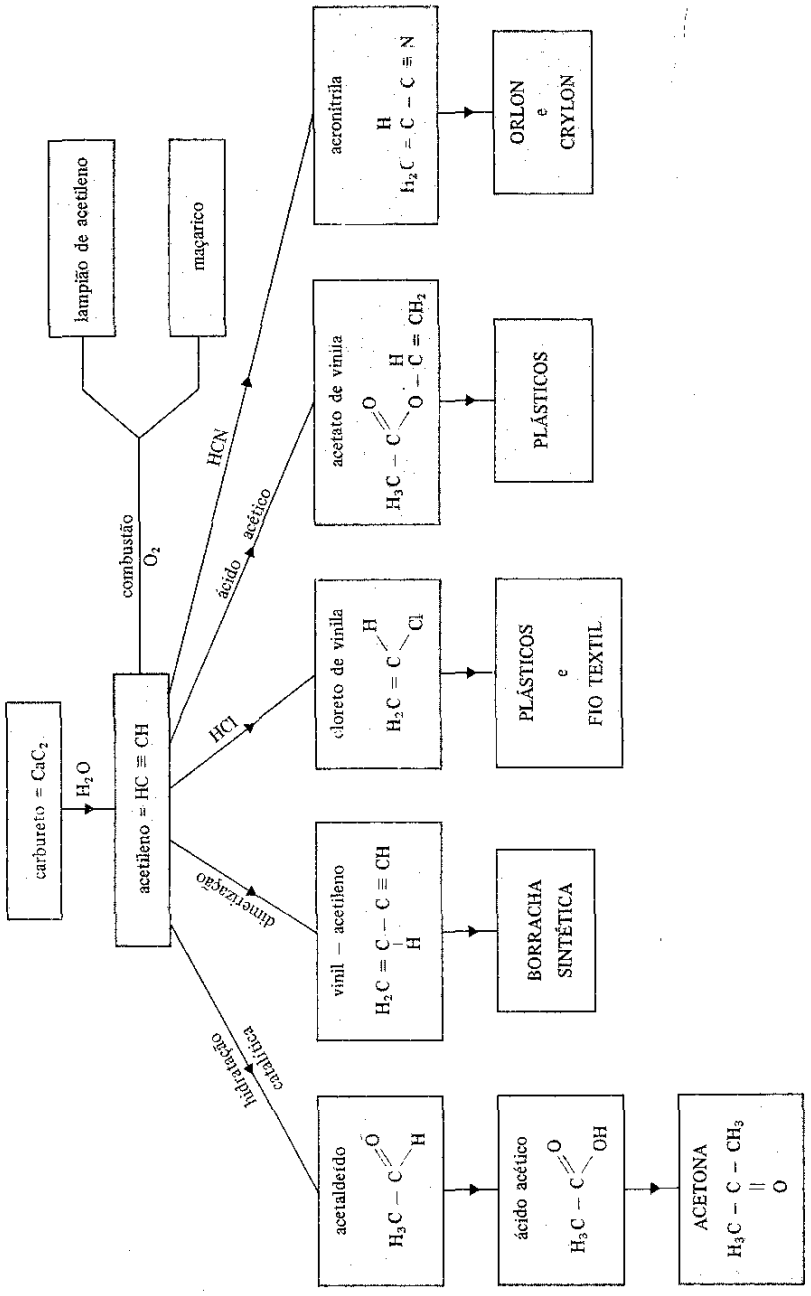
Quando se queima acetileno com O_2 puro (insuflado) produz uma chama azulada de elevadíssima temperatura (3000°C).



$HC \equiv CH$ O_2

O maçarico é também usado em soldas autogênicas (as peças a serem soldadas também sofrem fusão).

Atualmente o acetileno é um produto muito importante na fabricação de outras "substâncias bases" para a fabricação de borracha sintética e fibras texteis sintéticas de qualidade.



Vejamos algumas aplicações do acetileno.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Dar o nome oficial do composto abaixo:

$$H - C \equiv C - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_3$$

2) Que são alcinos falsos e alcinos verdadeiros?

3) Escreva a equação da reação de 1 molécula de propino com 2 moléculas de HCl. Dê o nome ao composto orgânico formado.

4) Escreva as equações das reações que transformam calcáreo, coque e água em acetileno.

5) Escreva as equações das reações seguintes:

propino + $AgNO_3$ + NH_4OH ⟶

butino - 2 + $AgNO_3$ + NH_4OH ⟶

6) Os alcinos são isômeros de:

a) alcanos
b) alcenos
c) ciclanos
d) ciclanos e alcadienos
e) ciclenos e alcadienos

7) Os alcinos produzem reações de adição:

a) só eletrófila
b) só nucleófila
c) eletrófila ou nucleófila dependendo dos reagentes
d) não produzem reações de adição

8) A reação do iodeto de metila com acetileto de sódio é do tipo:

a) adição eletrófila
b) adição nucleófila
c) substituição nucleófila S_N1
d) substituição nucleófila S_N2
e) nenhuma das anteriores.

9) A reação do acetileno com HCN é de:

a) adição eletrófila
b) adição nucleófila
c) substituição nucleófila S_N1
b) substituição nucleófila S_N2
e) eliminação

10) A trimerização do acetileno produz o:

a) n-hexano
b) ciclo - hexano
c) triacetileno
d) trimetil — cicloprano
e) benzeno

11) Indique a alternativa que é uma proposição *falsa*:

a) o carbureto de cálcio hidrolizado produz acetileno.
b) o acetileno é matéria prima na fabricação de muitos plásticos e fios sintéticos para indústria textil.
c) o acetileno possui grande energia armazenada razão pela qual é usado no maçarico.
d) o acetileno é também obtido industrialmente do petróleo.
e) utiliza-se o acetileno para a fabricação industrial da acetona.

Capítulo 8

ALCADIENOS

DEFINIÇÃO
NOMENCLATURA
CLASSIFICAÇÃO
REAÇÕES DE ADIÇÃO
REAÇÃO DE DIELS-ALDER
BORRACHA
EXERCÍCIOS

ALCADIENOS

DEFINIÇÃO

São hidrocarbonetos alifáticos com duas duplas ligações.

A fórmula geral é C_nH_{2n-2}.

Você pode pensar assim: a partir de um alceno (C_nH_{2n}) retiram-se 2 átomos de H.

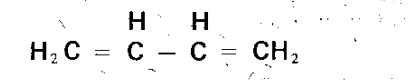
A fórmula C_nH_{2n-2} é também dos *alcinos* e *ciclenos.*

NOMENCLATURA

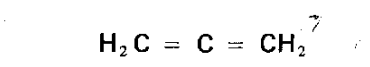
A nomenclatura é semelhante à dos alcenos. Dá-se a desinência DIENO de acordo com esta regra:

a) Escolher a cadeia principal que possui as duas duplas ligações.

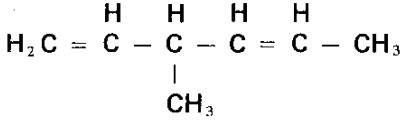
b) A numeração inicia-se da extremidade mais próxima de uma das duplas.



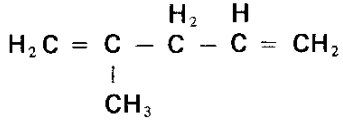
butadieno - 1,3
(eritreno)



propadieno
(aleno)



3 - metil – hexadieno - 1, 4



2 - metil – pentadieno - 1, 4

CLASSIFICAÇÃO

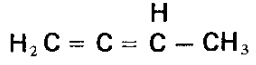
Conforme a posição das duplas podemos classificar os alcadienos em:

a) de duplas acumuladas ou alênicos

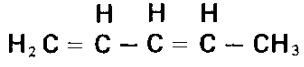
b) de duplas conjugadas ou eritrênicos

c) de duplas isoladas

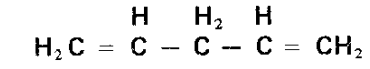
Exemplos:



duplas acumuladas



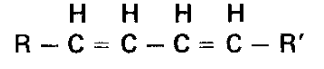
duplas conjugadas



duplas isoladas

O grupo que nos interessa é o das *duplas conjugadas* por causa do fenômeno da *ressonância*. Os detalhes estão no capítulo 4 do livro de Atomística.

Nos eritrênicos alternam-se dupla – simples – dupla. Vejamos essas ligações:



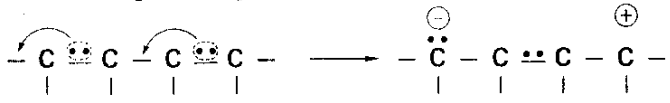
Examinemos apenas os carbonos com as duplas ligações:

Os elétrons assinalados (da ligação π) podem deslocar-se nos átomos de carbono.

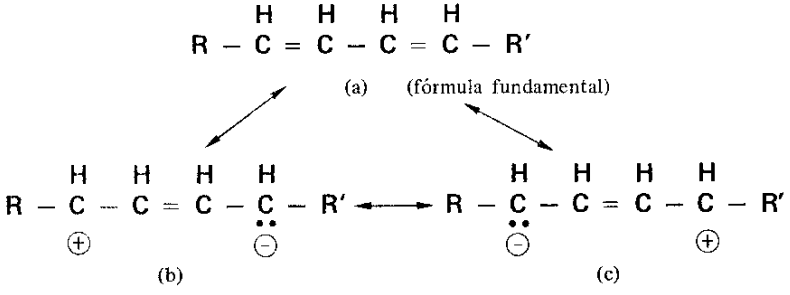
Existem duas hipóteses:

a) deslocam-se para a direita.

b) deslocam-se para a esquerda:

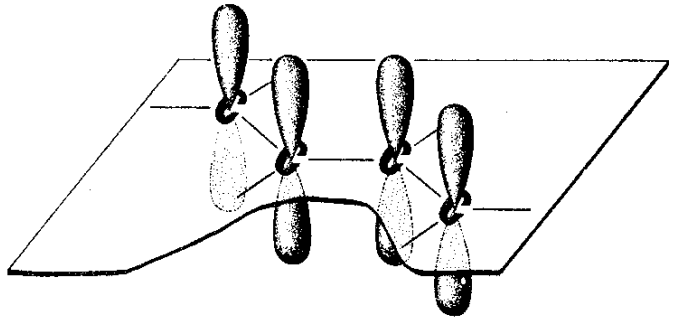


Temos então 3 estruturas canônicas.

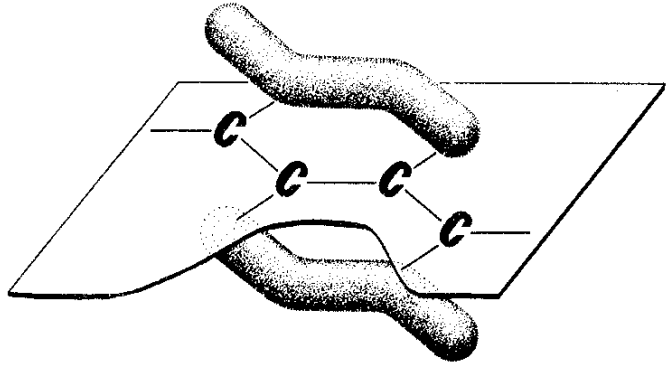


O composto é na realidade um híbrido de ressonância das 3 estruturas (a, b e c). A estrutura reativa é aquela de cargas isoladas ou sejam (b e c).

A visualização do modelo espacial é:



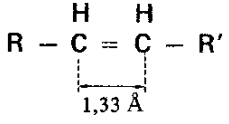
Eis os 4 átomos de carbono com seus orbitais p.

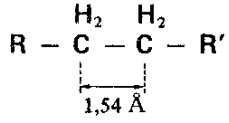


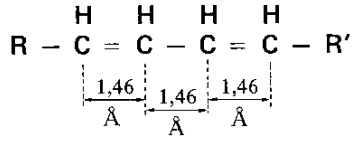
Os orbitais "p" formam uma "nuvem" que são as ligações π ressonantes.

Por causa dessa nuvem o ataque de um reagente será do tipo eletrófilo.

As distâncias entre os átomos de carbono será a intermediária entre dupla (de um alceno) e simples de um alcano.





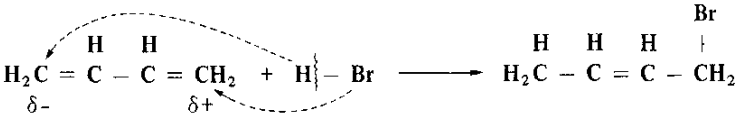


REAÇÕES DE ADIÇÃO

Nos *alcadienos acumulados e isolados* as reações são análogas às dos *alcenos*, agora em doses duplicadas.

Nos eritrênicos temos a reação de adição toda especial chamada reação de *adição* 1, 4.

Seja o butadieno - 1, 3 com HBr.

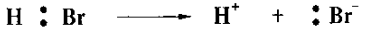


A dupla passa para a região central e dá-se a adição nas posições 1, 4.

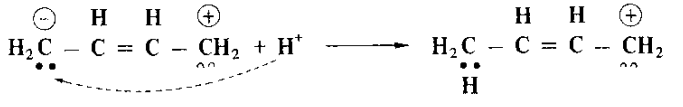
MECANISMO

Das estruturas ressonantes, aquelas de cargas isoladas são as mais reativas. Então temos três etapas:

a) Ionização do HBr

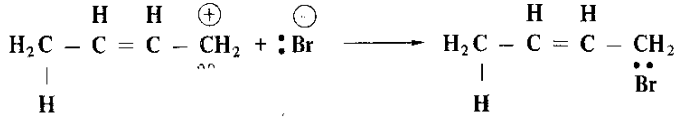


b) Ataque eletrófilo do H^+



carbocátion ou íon carbônio

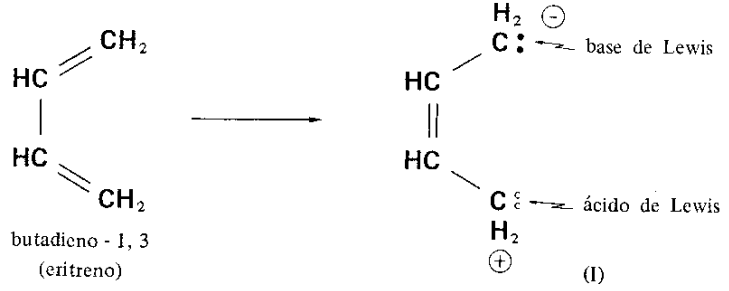
c) Reação do carbocátion com Br^-

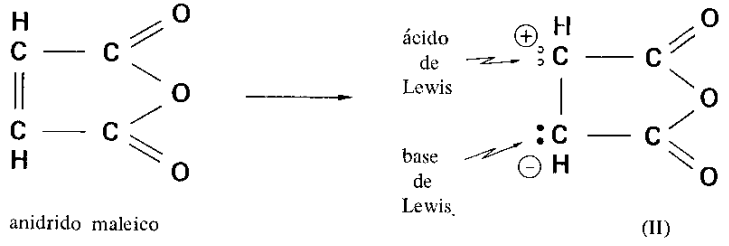


REAÇÃO DE DIELS–ALDER

A propriedade de adição 1, 4 do eritreno foi utilizada para reagir com o *anidrido maleico* produzindo um composto cíclico.

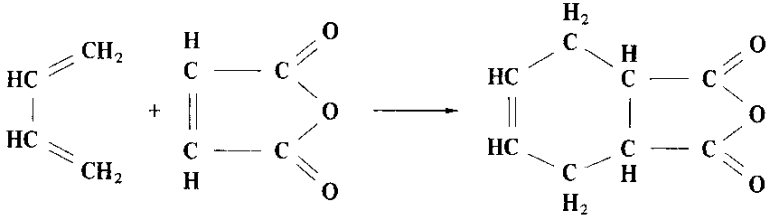
Esta é a reação de Diels – Alder que mereceu o Prêmio Nobel de 1950.





Haverá associação das estruturas (I) e (II) onde em cada extremidade do eritreno temos uma reação ácido – base de Lewis.

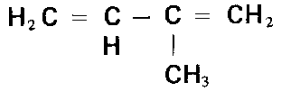
Resumindo:



Reações semelhantes são denominadas também de reações de Diels – Alder. Sempre teremos um *eritrênico* (dieno) *ciclizando-se com um outro composto* (dienófilo)

BORRACHA

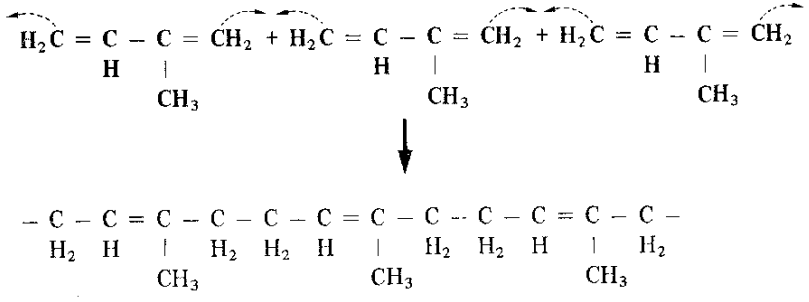
A borracha natural é um polímero do isopreno (C_5H_8).



metil – butadieno - 1, 3
(isopreno)

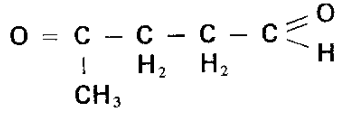
A borracha tem fórmula $(C_5H_8)_n$.

A cadeia polímera é resultante da adição de diversas moléculas de isopreno. Estas adições ocorrem nas posições 1, 4; saltando a dupla para a posição central.



A ozonização da borracha é uma prova que a estrutura da borracha é essa. A ozona "quebra" as duplas produzindo aldeídos e cetonas.

No caso da borracha o produto de ozonólise é o aldeído levulínico cuja fórmula é:



aldeído levulínico

De fato; se quebrarmos a molécula da borracha nas posições da dupla e colocarmos oxigênio, temos somente moléculas de aldeído levulínico.

A borracha natural é extraída da seringueira que é a Hevea brasiliensis encontrada nas matas amazônicas. Posteriormente as sementes da seringueira foram levadas para Malaia, Indonésia e Ceilão, onde hoje é feito um cultivo racional.

Da seringueira extrai-se o latex que é um líquido leitoso – é uma dispersão coloidal com 35% de borracha.

Esse líquido é coagulado utilizando-se ácido acético.

O látex é colocado em recipientes apropriados onde se adiciona o ácido acético.

Em processos rudimentares utiliza-se o ácido acético contido na fumaça que sai quando se queima madeira.

É o ácido acético do "ácido pirolenhoso" e o processo é chamado de "defumação".

Molha-se um graveto no látex e expõe-se a fumaça; esta operação é realizada repetidas vezes até formar uma bola no graveto.

A borracha assim obtida é chamado também de cauchu. Ela é pegajosa, muito macia e não tem resistência ao desgaste.

Com o tempo ela vai-se oxidando com O_2 do ar e torna-se quebradiça.

Foi Charles Goodyear que introduziu um processo de aprimoramento à borracha tornando-a útil em diversas aplicações industriais, principalmente na fabricação de pneumáticos.

Ele aqueceu a borracha com 5 a 8% de enxôfre e obteve a *borracha vulcanizada* que melhorou nitidamente as propriedades da borracha.

BORRACHAS SINTÉTICAS

a) BUNA

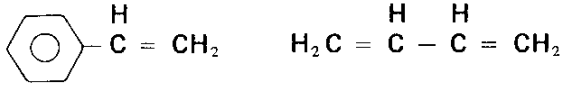
É a borracha artificial obtida pela polimerização do eritreno (butadieno - 1, 4) catalizada por sódio.

A palavra Buna deve-se aos reagentes cujas iniciais são:

(Butadieno - 1, 4 + Natrium = sódio)

b) BUNA S OU GRS

Outra borracha sintética de excelentes qualidades é a Buna S obtida pela copolimerização do butadieno - 1, 4 + estiremo (vinil – benzeno).



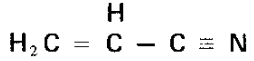
Styrene

Butadieno - 1, 4

GRS → (Government Rubber Styrene)

c) PERBUNAN

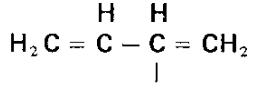
É a borracha sintética obtida pela copolimerização do butadieno-1, 4 com acronitrilo.



acronitrilo

d) NEOPRENO

É a borracha sintética obtida pela polimerização do *cloropreno* que é o 2-cloro – butadieno-1,4.



cloropreno

As matérias-primas utilizadas na fabricação do cloropreno são acetileno e HCl.

EXERCÍCIOS E TESTES

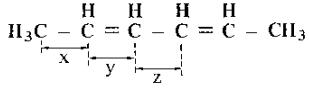
1) Quais os principais tipos de alcadienos em relação à posição das duplas ligações?

2) Dê o nome oficial e escreva a fórmula do alcadieno de duplas conjugadas com menor número de átomos de carbono.

3) Equacione a reação do butadieno - 1, 3 com uma molécula de HBr.

4) Qual é a fórmula da borracha natural?

5) Seja o composto com a fórmula abaixo



x, y e z são as distâncias interatômicas. Temos então:

a) $x = z > y$
b) $x = y = z$
c) $x > y = z$
d) $x < y = z$
e) $x = z < y$

Capítulo 9

CICLANOS

DEFINIÇÃO
NOMENCLATURA
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES
TEORIA DAS TENSÕES DE BAEYER
TEORIA DE SACHSE E MOHR
EXERCÍCIOS

CICLANOS

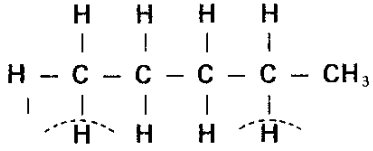
DEFINIÇÃO

São hidrocarbonetos saturados com cadeia cíclica.

Sua fórmula geral é C_nH_{2n} com $n \geqslant 3$.

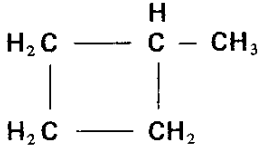
Para a dedução da fórmula geral pense assim:

Comece com um alcano:



(C_nH_{2n+2})

Retire 2 H de carbonos diferentes e não vizinhos; fecha-se a cadeia e temos a fórmula geral C_nH_{2n}.



(C_nH_{2n})

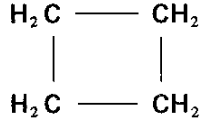
Os ciclanos, como já dissemos, possuem a mesma fórmula geral dos alcenos.

NOMENCLATURA

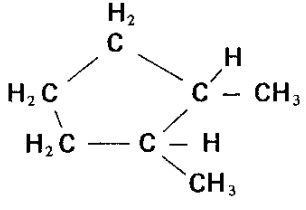
A seguinte regra deve ser obedecida na nomenclatura dos ciclanos:

a) Verificar o número de C na cadeia cíclica dando o prefixo CICLO.

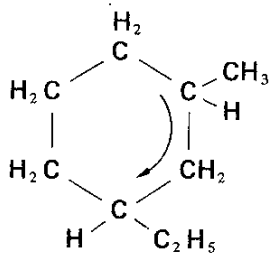
b) Iniciar a numeração do radical mais simples e no sentido dos menores números.



ciclobutano



1, 2 - dimetil – ciclopentano

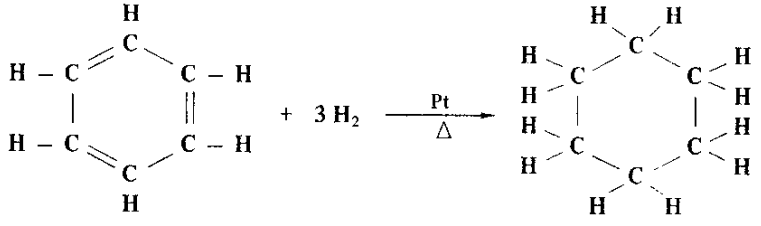


1 - metil – 3 - etil – ciclohexano

(no sentido inverso teríamos 1 - metil – 5 - etil: errado)

PREPARAÇÃO

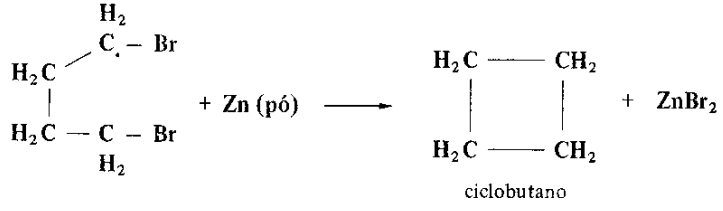
a) HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS CÍCLICOS INSATURADOS



benzeno — ciclohexano

b) A PARTIR DE DERIVADOS HALOGENADOS

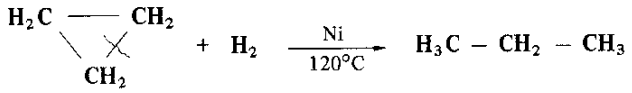
Derivados halogenados convenientes perdem os átomos de halogênio diante de zinco em pó, fechando a cadeia.



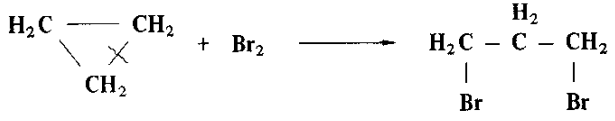
ciclobutano

PROPRIEDADES

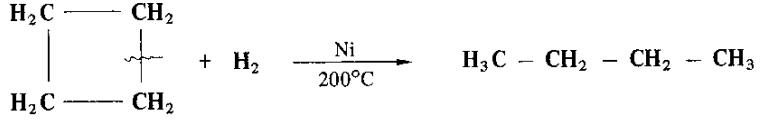
Os ciclanos com 3 átomos de carbono na cadeia cíclica dão reações de adição com abertura de cadeia.



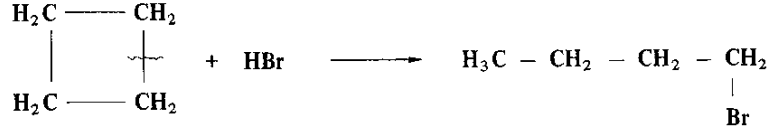
ciclopropano propano



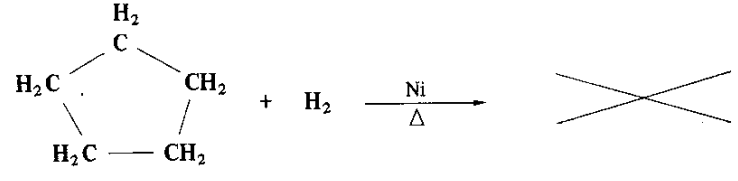
Já com 4 átomos na cadeia cíclica a reação é mais difícil:



ciclobutano

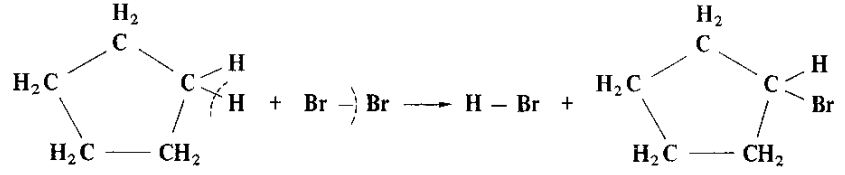


Os ciclanos com 5 carbonos cíclicos já possuem uma estabilidade alta e comportam-se mais como os alcanos.



Somente com um super-aquecimento poderíamos abrir a cadeia.

Na reação do ciclopentano com Br_2 o ciclopentano comporta-se como um alcano, dando reação de substituição.



monobromo – ciclopentano

Com 6 átomos de carbono na cadeia cíclica a estabilidade é máxima.

A partir de 6 carbonos, a medida que vai aumentando o número de carbonos na cadeia cíclica, a estabilidade vai diminuindo.

Resumindo:

Os ciclanos com 3 e 4 átomos na cadeia cíclica sofrem facilmente ruptura da cadeia. Com 5 carbonos na cadeia cíclica já dá reação de substituição e com 6 carbonos é muito difícil romper a cadeia.

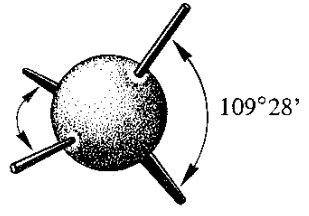
Como se explica isto?

Foi em 1885 que Adolf von Baeyer deu a primeira explicação a este fenômeno.

TEORIA DAS TENSÕES DE BAEYER

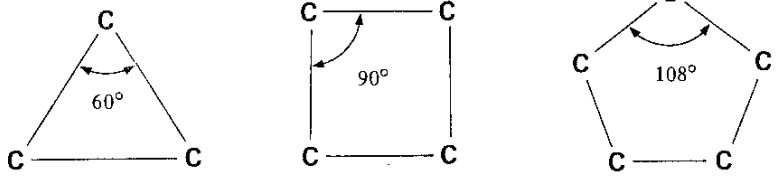
Lembremos que segundo Le Bel e Van't Hoff o carbono ocupa o centro de um tetraedro regular e suas valências dirigem-se para os vértices.

Então, o ângulo normal entre duas valências do carbono é de 109°28'.



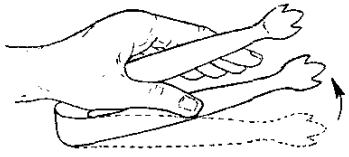
Segundo Baeyer, os átomos de carbono num ciclano eram coplanares e suas valências não estavam com o ângulo normal (109°28'); as valências estariam sujeitas às tensões. Quanto maior fosse a tensão, maior seria a instabilidade da cadeia.

Vejamos os ângulos segundo esta teoria.



No ciclopropano o ângulo é de apenas 60°, há um grande desvio da posição normal e portanto a cadeia rompe-se facilmente.

Faça uma analogia com um pegador de doce:



Quanto maior o desvio, maior será a tensão.

A tensão pode ser calculada pela fórmula: $\text{tensão} = \frac{109°28' - \alpha}{2}$

sendo o α, o ângulo entre as valências do carbono na cadeia cíclica suposta uma cadeia coplanar.

Teremos então:

a) Para o ciclopropano $\alpha = 60°$

$$\text{tensão} = \frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44'$$

b) Para o ciclobutano $\alpha = 90°$.

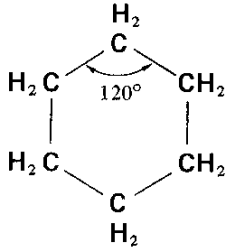
$$\text{tensão} = \frac{109°28' - 90°}{2} = 9°44'$$

c) Para o ciclopentano $\alpha = 108°$

$$\text{tensão} = \frac{109°28' - 108°}{2} = 0°44' \text{ (desprezível)}$$

Por isso o ciclopentano tem cadeia de grande estabilidade preferindo reações de substituição como nos alcanos.

E para o ciclohexano?



O ciclohexano teria um ângulo de 120°. Isto causaria uma tensão em sentido oposto em relação aos casos já estudados, ou seja de -5°16' que seriá uma tensão de distensão.

O ciclohexano deveria ser instável. No entanto ele é mais estável que o ciclopentano e praticamente só dá reação de substituição. A explicação desse fenômeno coube aos cientistas Sachse e Mohr que foram puramente teóricos.

A confirmação experimental só veio em 1926 mostrando que a teoria formulada pelos referidos químicos estavam corretas.

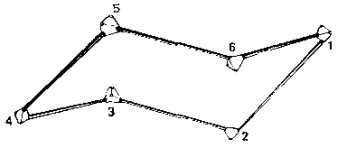
TEORIA DE SACHSE E MOHR

Estes cientistas propuseram que os átomos de carbono nas cadeias de 6 ou mais carbonos cíclicos *não são coplanares* e mantém o ângulo sem tensão (109°28').

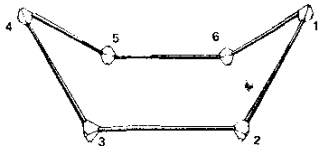
No caso do ciclohexano, os carbonos mantendo o ângulo normal de valência possuem duas estruturas espaciais.

Uma das estruturas possui os átomos de carbono dispostos em forma de *CADEIRA* e a outra estrutura faz lembrar um *BARCO*.

Para estudar o ciclohexano temos o modelo de Barton que utiliza tetraedros de metal (representando carbono) e arames de aço. Estes arames têm a capacidade de livre rotação em relação ao encaixe.



Cadeira



Barco

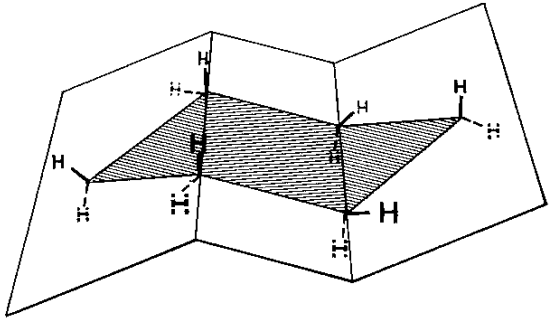
A forma mais estável é a conformação de *cadeira* razão pela qual daremos mais ênfase. A forma barco aparece raras vezes principalmente quando existe um radical ligando os átomos 1 e 4.

Tanto a forma *barco* como a *cadeira* limitam *semi-espaços superior e inferior* em relação aos planos da cadeia.

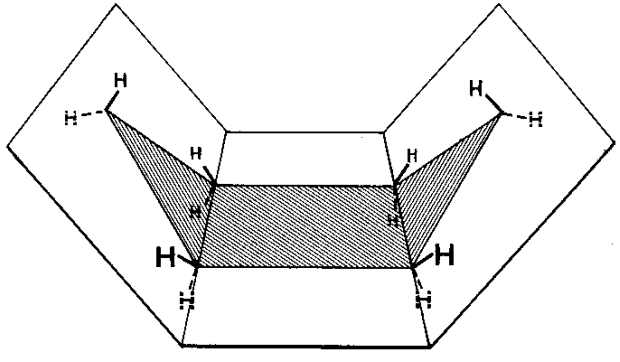
Os hidrogênios situados no semi-espaço superior são denominados H *beta* (H_β).

Os hidrogênios que se situam no semi-espaço inferior são os hidrogênios *alfa* (H_α).

Vejamos as representações esquemáticas.



Hidrogênio β



Hidrogênio β

Todos os átomos de *H visíveis* estão no *semi-espaço superior* tanto na conformação *cadeira como barco.*

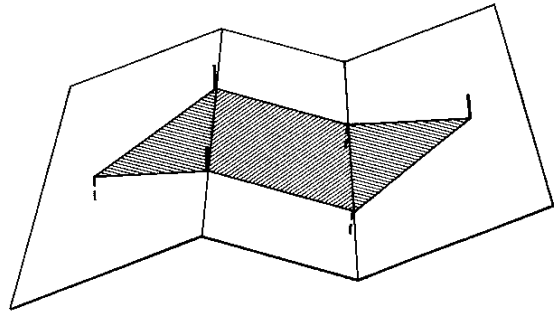
São todos eles hidrogênios β.

Os hidrogênios pontilhados, que ficam debaixo dos planos são os hidrogênios α.

Estudemos melhor a conformação *cadeira* que é a estrutura realmente presente nos compostos que possuem a cadeia ciclohexano.

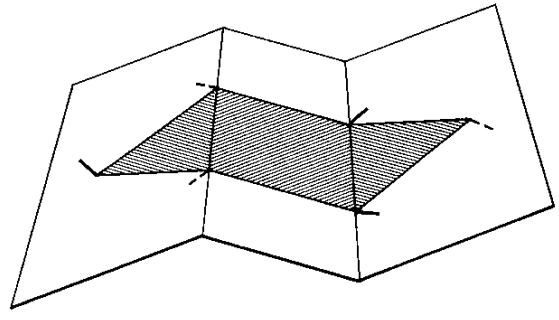
Examinando a cadeia (conformação cadeira) na posição já desenhada observam-se 6 valências verticais: 3 para cima (β) e 3 para baixo (α).

Estas valências são denominadas *ligações axiais.*



Ligações axiais

As demais ligações são denominadas *equatoriais.*

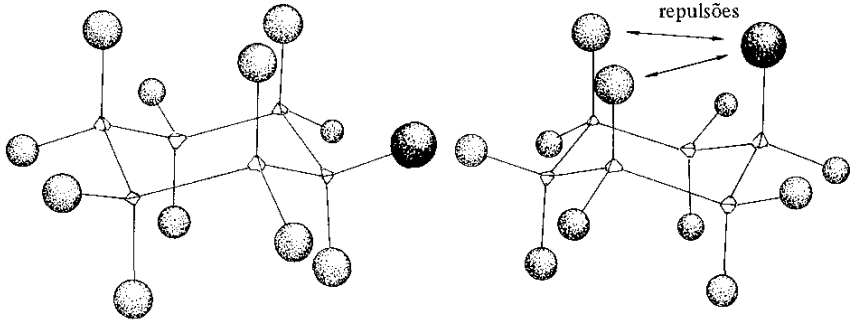


Ligações equatoriais

Vejamos agora a colocação de um radical metil ($-CH_3$). Este radical é repelido pelos átomos de H do mesmo semi-espaço.

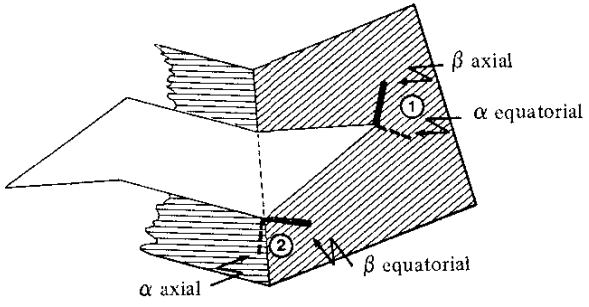
Estudemos a conformação *cadeira*. Vejamos em qual das posições, *equatorial* ou *axial*, o $-CH_3$ ficará mais estável.

Não é muito fácil tentar "enxergar" através dos desenhos. Se você tivesse modelos (de Stuart ou Barton), logo iria ver que o $-CH_3$ ficará mais distante de H, na posição equatorial.

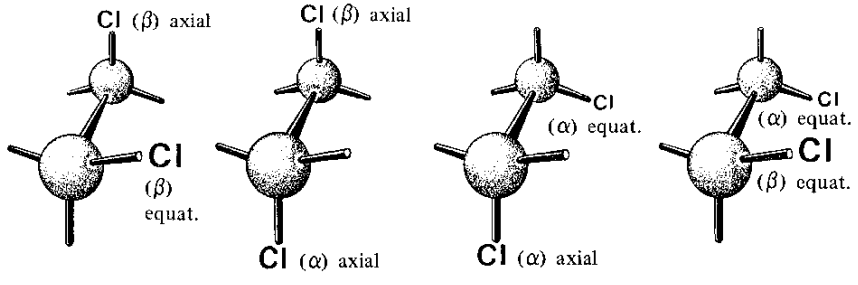


Agora vamos ver 2 radicais *cloro* (–Cl) em carbonos vizinhos. Esses 2 radicais se repelem por ser negativos e melhor será a posição de máxima distância.

Examinemos na conformação cadeira apenas as ligações dos carbonos 1 e 2.



Vejamos as 4 alternativas na colocação de 2 átomos de cloro nos carbonos 1 e 2.



CIS Fig. I — TRANS Fig. II — CIS Fig. III — TRANS Fig. IV

Se você tivesse os modelos rapidamente iria ver que:

a) Nas conformações *cis* (cloro no mesmo semi-espaço) a distância é a mesma tanto na figura I como na III.

b) Nas conformações *trans* (cloro em semi-espaços opostos) a distância é sempre maior que na *cis*.

No entanto a conformação tendo os 2 átomos de cloro trans e equatoriais é a que dá maior distância entre esses átomos de cloro.

Então a forma mais estável e portanto a mais provável de se encontrar é o $1\alpha - 2\beta$ – dicloro – ciclohexano diequatorial ou também conhecido como trans-dicloro-diequatorial-ciclohexano.

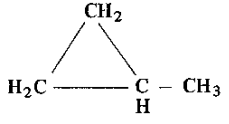
EXERCÍCIOS E TESTES

1) Os ciclanos são hidrocarbonetos que possuem a mesma fórmula geral dos:

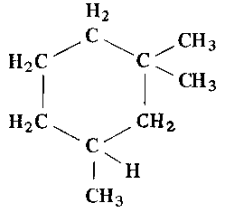
a) alcanos
b) alcenos
c) alcinos
d) alcadienos
e) alcatrienos

2) Dar os nomes aos seguintes compostos:

a)



b)

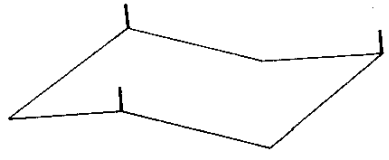


3) A reação de um ciclano com Br_2 é de adição e produziu o 1, 3 - dibromo – butano. O ciclano era:

a) metil – propano
b) ciclobutano
c) metil – ciclopropano
d) metil – ciclobutano
e) etil – ciclopropano

4) Qual é a conformação mais estável para o ciclo-hexano?

5) A figura abaixo está representando três das diversas valências na conformação cadeira, do ciclohexano.



Estas valências são:

a) uma α e 2 β equatoriais
b) uma α e 2 β axiais
c) 3 α equatoriais
d) 3 β equatoriais
e) 3 β axiais

6) Qual das seguintes estruturas é a mais estável para o 1, 2 - dibromo – ciclohexano?

a) α, β – barco
b) α, α – barco
c) α, α – cadeira
d) α, β – cadeira
e) β, β – cadeira

Capítulo 10

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÃO
NOMENCLATURA
ISOMERIA
MECANISMO GERAL DAS REAÇÕES AROMÁTICAS
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES
CAPACIDADE DIRETORA DOS RADICAIS
HULHA
EXERCÍCIOS

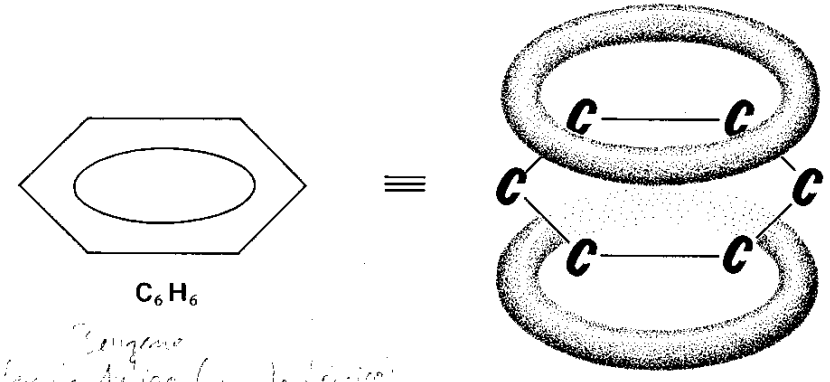
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

DEFINIÇÃO

São hidrocarbonetos que possuem pelo menos um anel benzênico na molécula.

O anel benzênico é aquele de 6 carbonos cíclicos trocando duplas e simples alternadamente, como já vimos no capítulo das cadeias carbônicas.

Lembre-se de que as ligações π são ressonantes e disso resulta um par de nuvens eletrônicas como indica a figura abaixo.



C_6H_6

Pela estrutura já se vê que o benzeno facilitará o ataque de um *radical eletrófilo*, já que existem essas "nuvens eletrônicas".

CLASSIFICAÇÃO

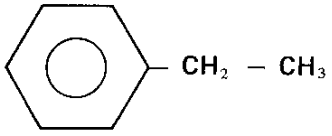
Os hidrocarbonetos aromáticos podem ser classificados quanto ao número de anel benzênico na molécula, em:

- **AROMÁTICOS**
  - MONONUCLEARES
    - caso particular
      - Hidrocarbonetos Benzênicos
  - POLINUCLEARES
    - núcleos isolados
    - núcleos condensados

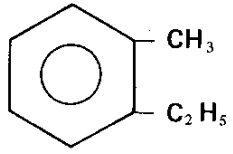
Os hidrocarbonetos benzênicos são aqueles *mononucleares* e de *radicais sempre alifáticos e saturados.*

A fórmula geral desses hidrocarbonetos benzênicos é C_nH_{2n-6} com $n \geqslant 6$.

Exemplos:

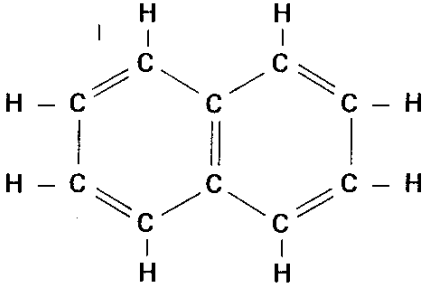


C_8H_{10}



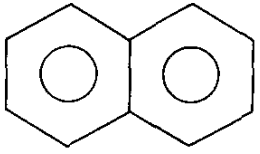
C_9H_{12}

Vejamos alguns exemplos de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares:

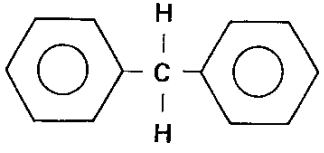


(naftaleno) $C_{10}H_8$

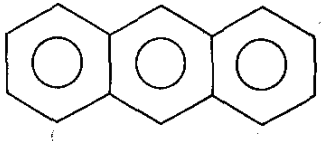
≡



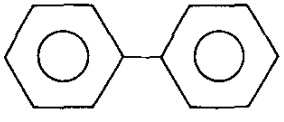
dinuclear de núcleos condensados



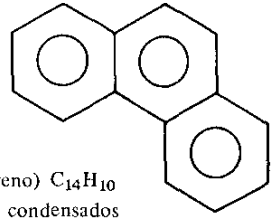
(difenil metano) $C_{13}H_{12}$
núcleos isolados



(antraceno) $C_{14}H_{10}$
núcleos condensados



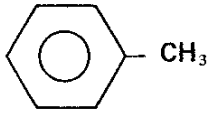
(difenilo) $C_{12}H_{10}$
núcleos isolados



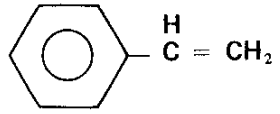
(fenantreno) $C_{14}H_{10}$
núcleos condensados

NOMENCLATURA

Geralmente considera-se um composto benzênico como sendo o *benzeno* ligado a *radicais.*



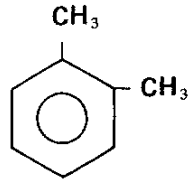
metil – benzeno (tolueno)



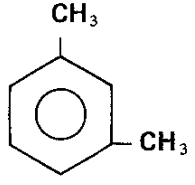
vinil – benzeno (estireno)

Observação: Um grande número de compostos aromáticos possuem nomes particulares.

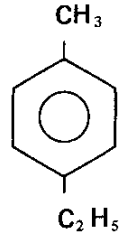
Quando existem diversos radicais deve-se numerar os carbonos do núcleo benzênico. A numeração inicia-se do *radical mais simples* e segue-se o *sentido da regra dos menores números.*



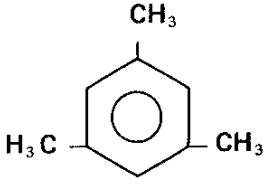
1, 2 - dimetil – benzeno (o-xileno)



1, 3 - dimetil – benzeno (m-xileno)

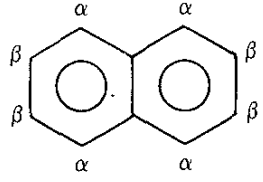


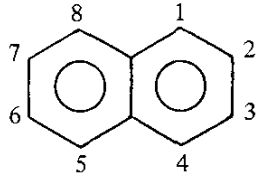
1 - metil – 4 - etil – benzeno (p-metil-etil – benzeno)



1, 3, 5 - trimetil – benzeno (mesitileno)

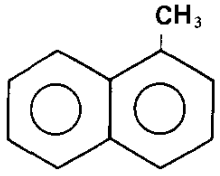
Para o naftaleno temos as posições α e β.



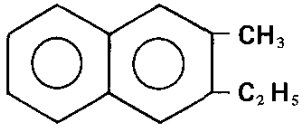


Esta é a numeração dos carbonos adotada para o naftaleno.

No caso de existirem *muitos radicais* utiliza-se a numeração acima indicada.

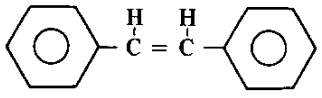


α - metil – naftaleno

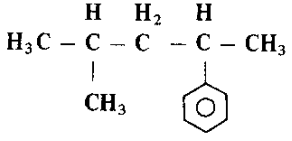


2 - metil – 3 - etil – naftaleno

Às vezes é preciso considerar o anel benzênico como parte de um radical.



1, 2 - difenil – etileno



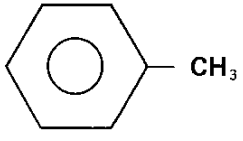
2 - metil – 4 - fenil – pentano

ISOMERIA

O caso mais importante de isomeria é a *isomeria de posição* dos radicais ligados ao anel benzênico.

Vejamos os casos com 1 radical, 2 radicais, 3 radicais, etc.

a) COM APENAS 1 RADICAL

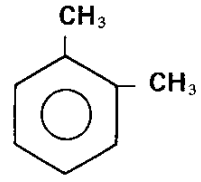


(tolueno)

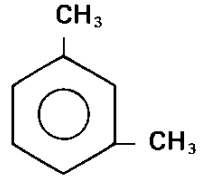
Os seis átomos de carbono são equivalentes. Então não adianta mudar a posição do $-CH_3$. Temos apenas um composto.

b) COM 2 RADICAIS

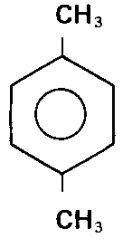
Agora as posições relativas dos radicais podem ser de 3 modos:



(orto)



(meta)



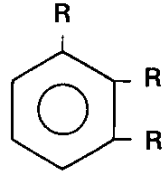
(para)

xilenos

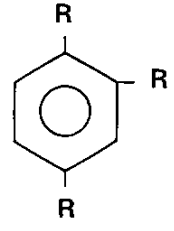
Os 3 isômeros de posição são denominados orto (o), meta (m) e para (p).

c) COM 3 RADICAIS IGUAIS

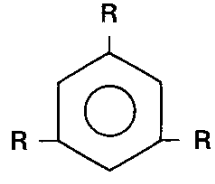
Temos agora três isômeros de posição: vicinal, simétrico e assimétrico.



vicinal



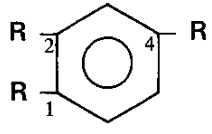
assimétrico



simétrico

Aparentemente nos dá a impressão que existem "outras" formas, mas numa observação melhor veremos que é repetição de uma das estruturas já mencionadas.

Exemplo:

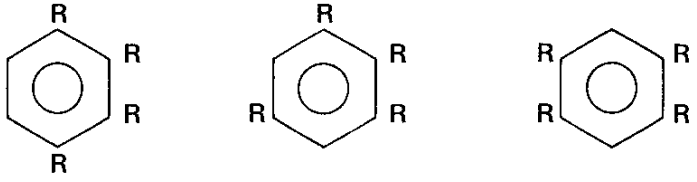


é o assimétrico (1, 2, 4)

d) COM 4 RADICAIS IGUAIS

Existem apenas 3 isômeros de posição: vicinal, simétrico e assimétrico.

Você pode pensar assim: sendo 6 carbonos, ficarão 2 carbonos sem os radicais. As posições desses *2 carbonos sem radicais* no núcleo benzênico só podem ser *o*, *m* e *p*.

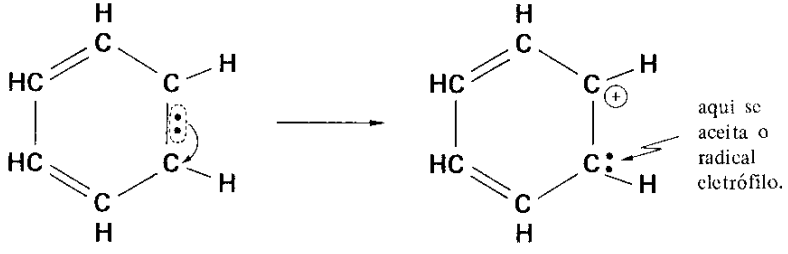


e) COM 5 E 6 RADICAIS IGUAIS não possuem isômeros de posição.

MECANISMO GERAL DAS REAÇÕES AROMÁTICAS

O benzeno tem estrutura ressonante o que lhe assegura uma alta estabilidade. Embora seja um composto *insaturado*, ele tem *caráter saturado* e prefere *reações de substituição*. As "nuvens eletrônicas" resultantes da ligação π estimulam o *ataque eletrófilo*. Embora existam reações nucleófilas em alguns casos, preferencialmente *o benzeno dá reações de substituição eletrófila.*

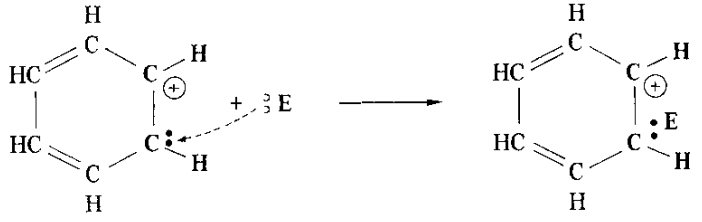
Como vimos no capítulo do mecanismo das reações, o reagente eletrófilo é um ácido de Lewis. No benzeno surge um átomo de *carbono com um par de elétrons disponível*, pela ruptura de uma dupla ligação quando se aproxima um *reagente eletrófilo.*



Seja o reagente $N_u : E$

Ele deve libertar o radical eletrófilo $:E$ que geralmente é conseguido pela ajuda de um catalisador.

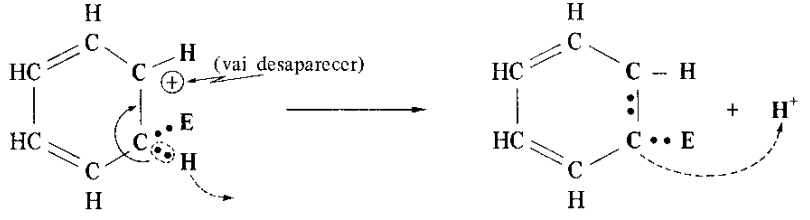
Este radical E irá iniciar o ataque eletrófilo formando um carbocátion ou íon carbônio.



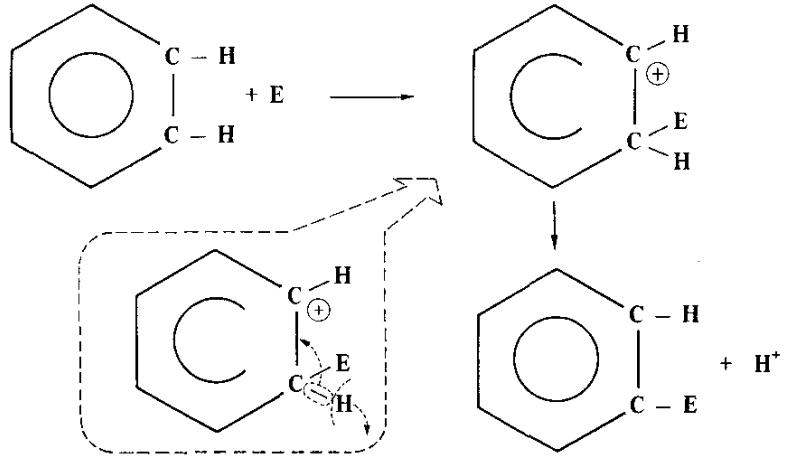
Em seguida o carbocátion ou íon carbônio perde um íon H^+ do próprio C que sofreu o ataque eletrófilo.

Normalmente esse H^+ associa-se a um ânion que, inclusive pode ser do catalisador.

Decorrente disso haverá a *regeneração da dupla ligação.*



Resumindo e indicando esquematicamente:



As reações de substituição nos aromáticos é geralmente catalisada. Então temos as seguintes etapas na reação:

I) Reação do catalisador + reagente ⟶ liberta o reagente eletrófilo E.

II) Associação de E ao anel benzênico.

III) Restituição da dupla com a saída de H^+.

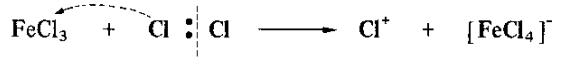
Vejamos a seguir, algumas reações.

a) HALOGENAÇÃO (Cl_2 ou Br_2)

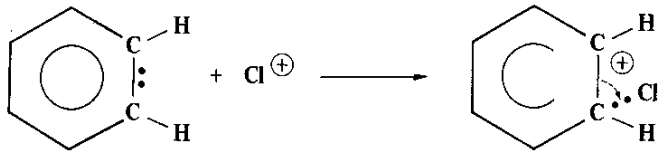
Emprega-se como catalisador o Fe, FeX_3 ou AlX_3.

Seja a reação do Cl_2 utilizando $FeCl_3$ como catalisador.

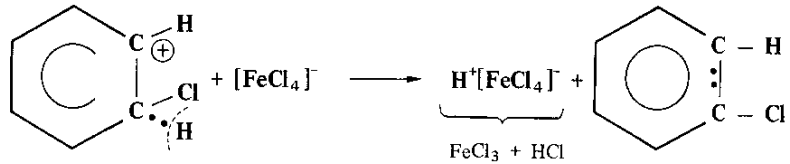
I) O Cl_2 reage com $FeCl_3$



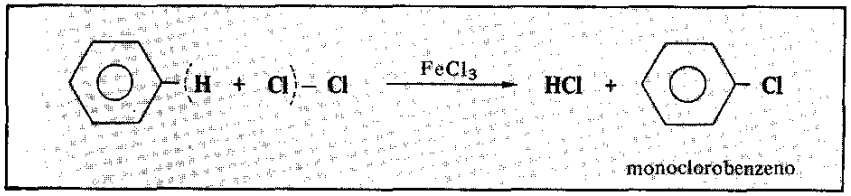
II) Ataque do Cl^+ ao núcleo benzênico



III) Regeneração da dupla pela saída de H^+. O H^+ é atraído pelo ânion catalisador.



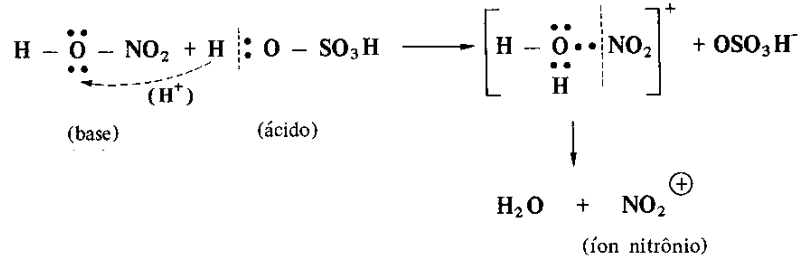
A reação global seria



b) NITRAÇÃO

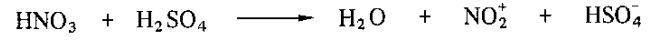
A nitração é a reação com HNO_3 e deve ser realizada na presença de H_2SO_4 concentrado. Na realidade o reagente eletrófilo é o íon *nitrônio* (NO_2^+) cuja formação é:

I) Formação do íon nitrônio.

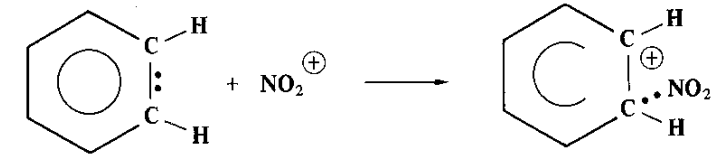


O HNO_3 funciona como uma base de Lewis aceitando o próton do ácido sulfúrico – forma-se um cátion instável que perde uma molécula de H_2O e liberta-se o ânion nitrônio NO_2^+.

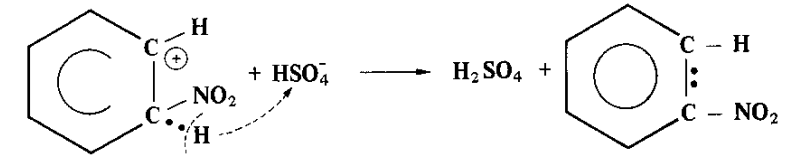
Resumindo:



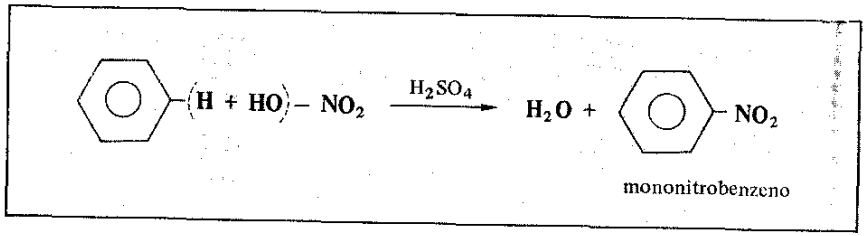
II) Reação do benzeno com o NO_2^+.



III) Recuperação da dupla ligação.



A equação global é:

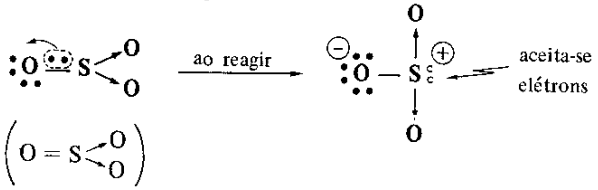


mononitrobenzeno

c) SULFONAÇÃO

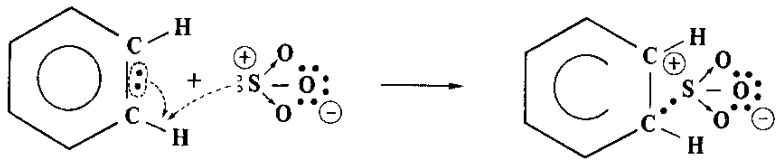
A sulfonação é realizada com H_2SO_4 fumegante. Trata-se de uma solução de SO_3 em H_2SO_4.

O próprio SO_3 será o reagente.



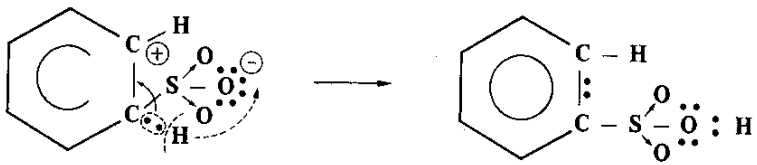
Já que o SO_3 é o reagente eletrófilo, temos só duas etapas de reação, pois não existe catalisador.

I) Ataque do reagente eletrófilo:

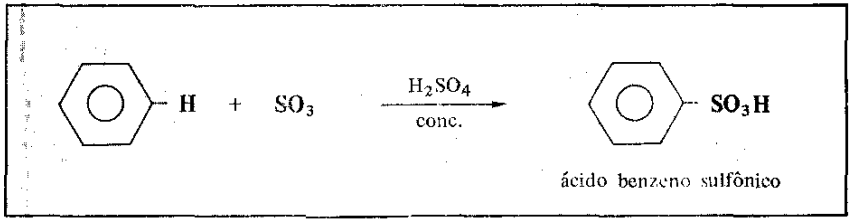


II) Regeneração da dupla:

Neste caso apenas ocorrerá transposição do íon H^+ para um dos oxigênios do $-SO_3$.



A reação global é:



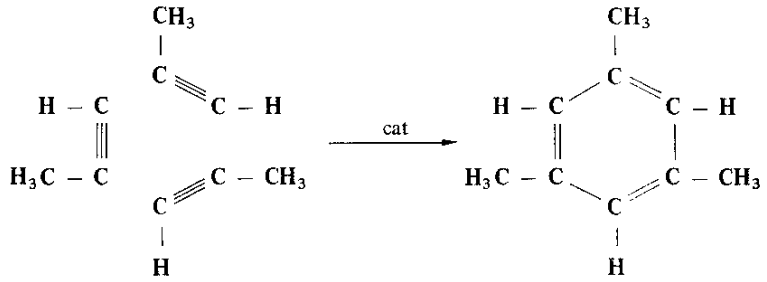
ácido benzeno sulfônico

PREPARAÇÕES

Os compostos aromáticos são obtidos industrialmente a partir do alcatrão da hulha ou do petróleo. Descreveremos abaixo alguns processos de laboratório.

a) POLIMERIZAÇÃO DOS ALCINOS

Vimos que os alcinos são capazes de polimerizar-se diante de catalisadores.

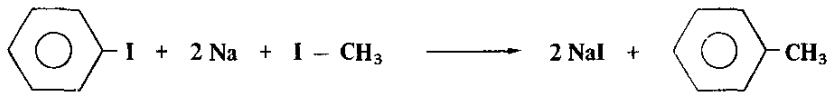


3 moléculas de propino

(mesitileno) trimetil benzeno simétrico

b) SÍNTESE DE FITTIG–WURTZ

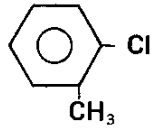
É semelhante à obtenção de alcanos pelo método de Wurtz. Utiliza-se dois derivados halogenados: um do tipo Ar - X e outro do tipo R - X aquecendo-os com sódio metálico.



Como produtos secundários formam-se pequenas quantidades de difenilo e etano que são facilmente separáveis.

c) SÍNTESE DE GRIGNARD

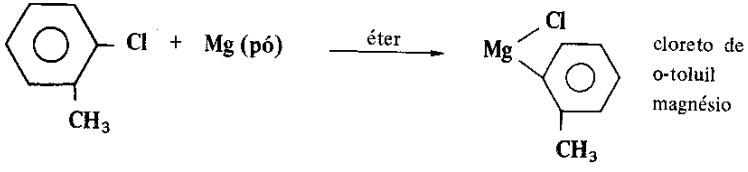
Seja um derivado halogenado aromático:



o - cloro – tolueno

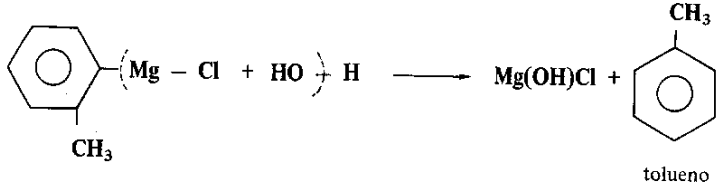
Para se obter o hidrocarboneto correspondente façamos as seguintes reações:

a) Transformação do Ar—X em composto de Grignard



cloreto de o-toluil magnésio

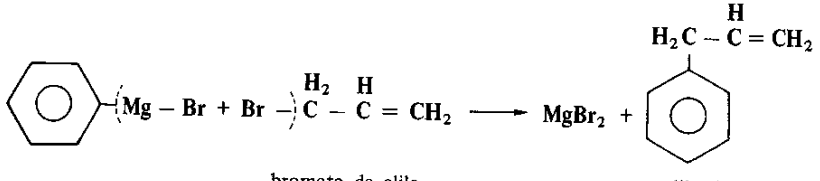
b) Em seguida, efetua-se a hidrólise do composto de Grignard.



tolueno

Observação:

Para se aumentar átomos de C no composto aromático podemos reagir um composto de Grignard com um derivado halogenado de *preferência que seja alílico*, pois a reação será mais fácil.



brometo de alila — alil - benzeno

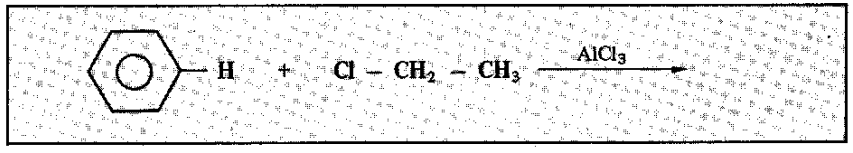
d) SÍNTESE DE FRIEDEL–CRAFTS

É o processo mais importante das sínteses aromáticas.

O processo é utilizado para se obter os homólogos e derivados do benzeno. Portanto, a reação será sempre de:

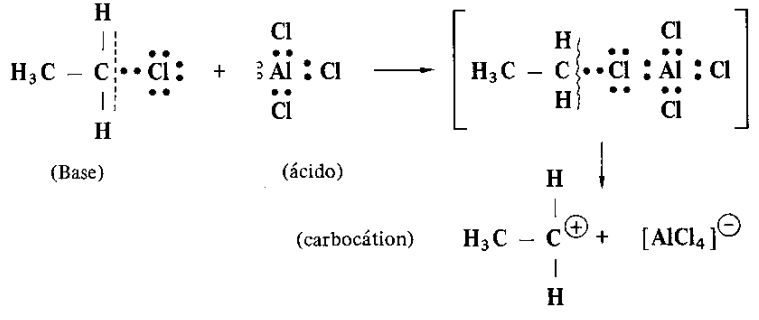
O catalisador utilizado é o AlX_3. Este catalisador atua como um ácido de Lewis produzindo um *carbocátion* que irá realizar o *ataque eletrófilo* ao benzeno.

Seja a reação:



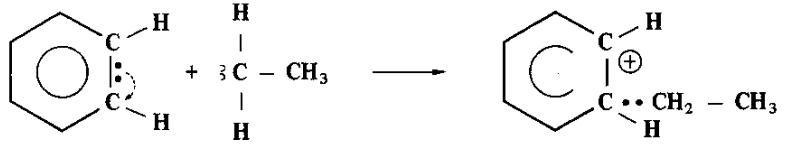
O mecanismo já foi descrito de modo geral no item anterior:

I) Reação do catalisador com o R – X.

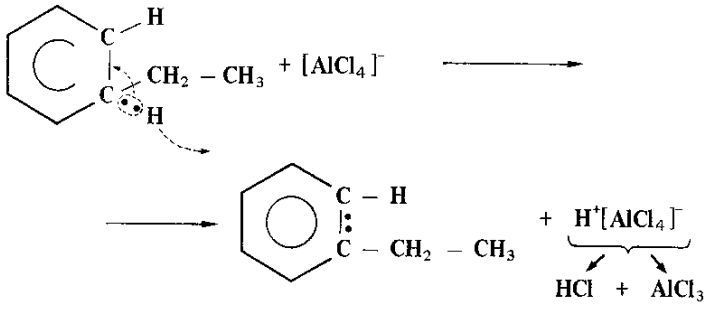


(Base) (ácido) (carbocátion)

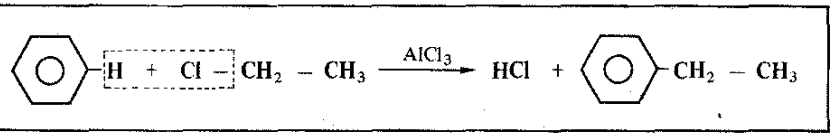
II) O carbocátion ataca o benzeno.



III) O novo carbocátion perde H^+ para o complexo contendo catalisador.



A reação global será:



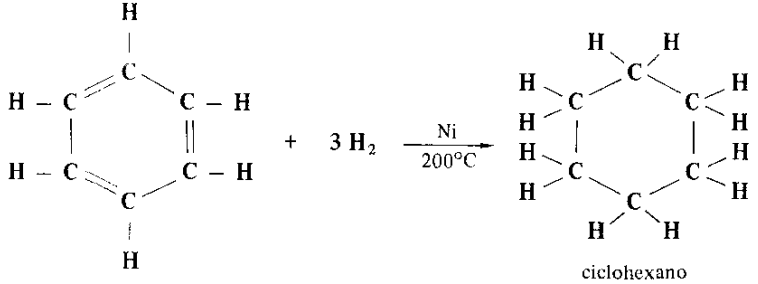
PROPRIEDADES

O benzeno possui alta estabilidade e exige condições bastante enérgicas para sofrer ruptura no anel benzênico. Geralmente ocorrem reações de substituição dos H ligados ao anel benzênico.

a) HIDROGENAÇÃO

A hidrogenação enérgica ao benzeno produz o ciclohexano.

É necessário condições bem mais enérgicas que na hidrogenação de alcenos ou alcinos.

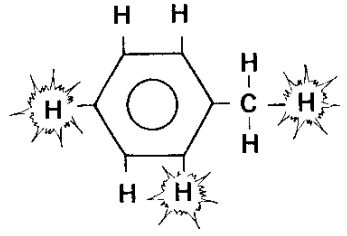


ciclohexano

b) HALOGENAÇÃO

Estudaremos as reações com Cl_2 e Br_2 que são análogas.

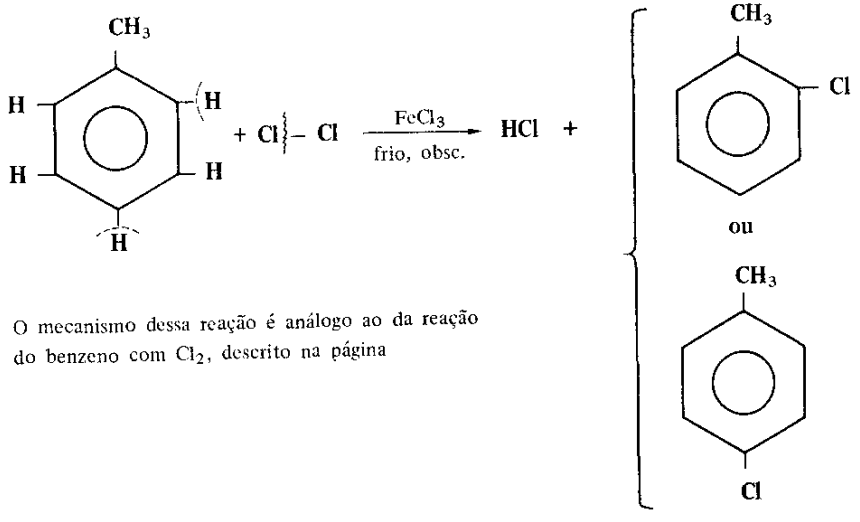
Vamos utilizar um aromático com um radical. Seja o tolueno:



A reação de substituição do –H por –Cl poderá ocorrer no núcleo benzênico (nas posições o ou p) ou na cadeia lateral *conforme as condições de reação.*

I) Substituição no anel benzênico

Esta substituição é realizada com uma reação na *ausência de luz, a frio* e com *catalisador de* FeX_3. Trata-se da reação de ataque eletrófilo, como já visto para o benzeno.



O mecanismo dessa reação é análogo ao da reação do benzeno com Cl_2, descrito na página

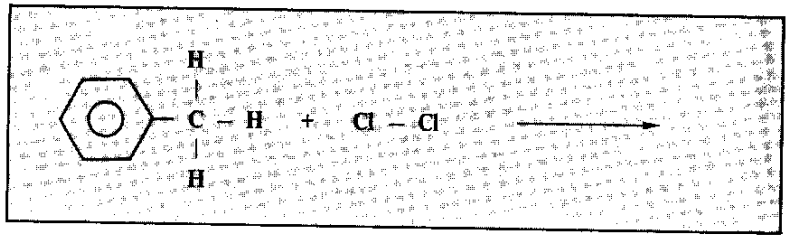
Na prática, a reação dá uma mistura de derivados *orto* e *para* clorados.

II) Substituição no radical

Agora a reação deve ser efetuada diante da luz ou ultra-violeta.

A reação é análoga àquela de substituição nos alcanos.

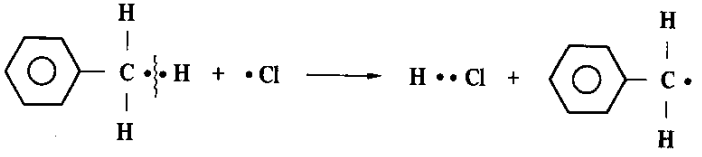
Sejam os mesmos reagentes da reação anterior:



Inicialmente o Cl_2 sofre uma homólise pela ação da luz.

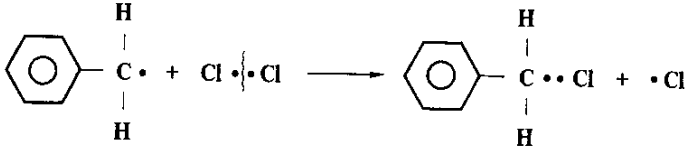
$$Cl \cdot\!\!-\!\!\cdot Cl \xrightarrow{h\nu} \cdot Cl + \cdot Cl$$

A seguir o $\cdot Cl$ ataca o aromático:



radical orgânico (benzil)

Agora o radical orgânico ataca outra molécula de cloro:

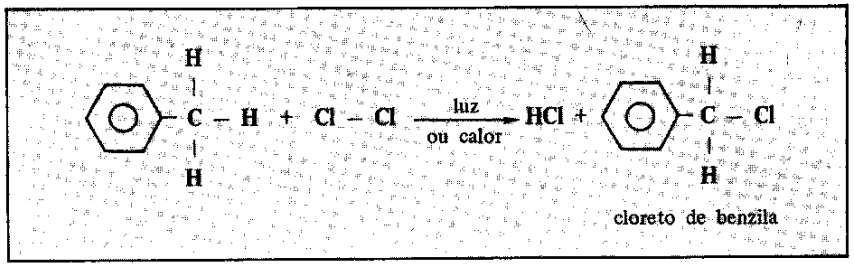


E assim sucessivamente o $\cdot Cl$ ataca o tolueno, etc.

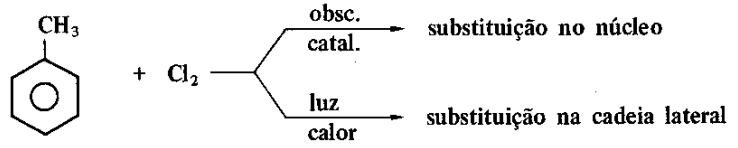
Uma vez iniciada a reação haverá continuidade. Na prática é preciso manter a luz (ou calor) porque ocorrem associações do tipo:

$$\cdot Cl + \cdot Cl \longrightarrow Cl_2$$

A reação global será:



Resumindo:

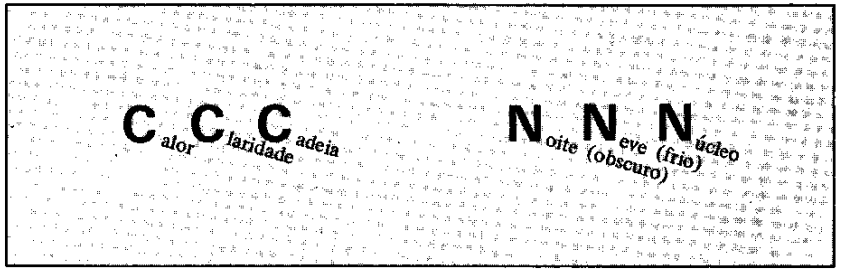


Lembre disso:

O benzeno sofre ataque eletrófilo nas substituições no núcleo e aí precisamos de um catalisador para formar o íon $Cl^{\oplus}$ (eletrófilo) que ataca o núcleo.

Para radical lateral, este comporta-se como um alcano e exige no ataque um halogênio no estado atômico $\cdot\ddot{Cl}:$ o que se consegue com a luz ou ultra-violeta ou até mesmo peróxido.

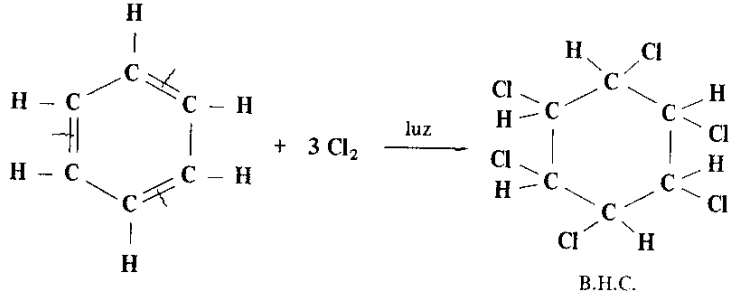
Ou use esta regra minemônica:



Com calor e claridade haverá substituição na cadeia lateral.

Na obscuridade e a frio a substituição será no núcleo.

Um caso especial é a cloração do benzeno diante da luz ultra-violeta. Rompem-se as ligações π resultando o benzeno – hexa – clorado conhecido como B.H.C.

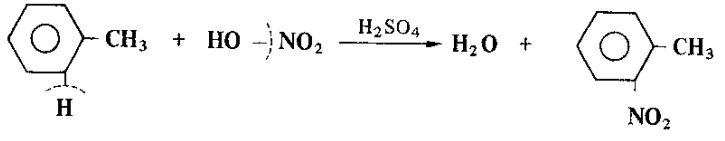


B.H.C.

O B.H.C. é utilizado como inseticida.

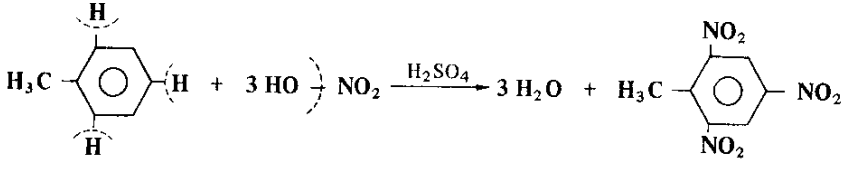
c) NITRAÇÃO

Já vimos o mecanismo da nitração na página 271. Lembremos que se usa a mistura sulfo-nítrica para haver libertação do íon nitrônio $NO_2^{\oplus}$ que é muito eletrófilo.



Logo adiante veremos que a nitração do tolueno produz na primeira etapa o *orto* ou *para* nitro-tolueno.

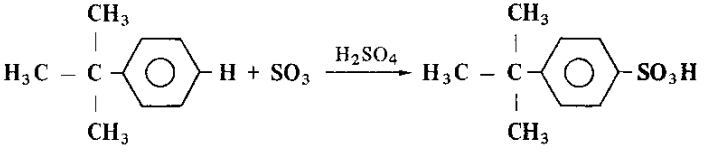
Uma nitração excessiva produz o tri-nitrotolueno (T.N.T.) que é um explosivo de poder comparativo com a dinamite.



T.N.T.

d) SULFONAÇÃO

Esta reação também já foi vista. Basta fazer reagir o composto aromático com a mistura H_2SO_4/SO_3. Quem reage é o SO_3.



derivado sulfônico

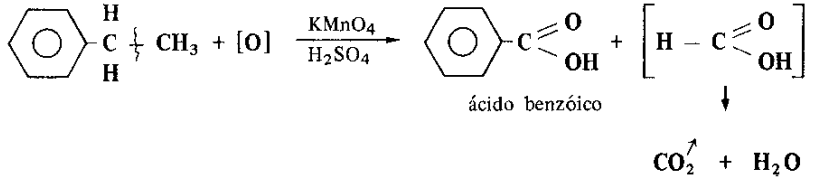
Na reação com o composto acima, a posição *orto* está totalmente *impedida* em virtude da falta de espaço para caber o radical $-SO_3H$.

Diremos que houve um *impedimento estérico* na posição orto.

e) OXIDAÇÕES

É muito difícil oxidar os carbonos do anel benzênico. Isto só ocorre em condições muito enérgicas, produz ruptura e conseqüentemente o desaparecimento desse anel benzênico.

A oxidação menos difícil é a do radical lateral e dá-se com a ruptura da cadeia, se este radical tiver mais de um átomo de carbono. Sempre resulta ácido benzóico para os aromáticos com apenas 1 radical lateral.



ácido benzóico

$CO_2^{\uparrow} + H_2O$

Os átomos de H em excesso são eliminados na forma de H_2O.

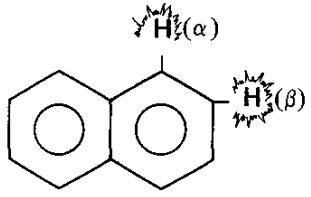
A combustão dos aromáticos produz gás carbônico e água, como todos os compostos orgânicos.

No caso dos hidrocarbonetos benzênicos temos:

$$C_nH_{2n-6} + \frac{3n-3}{2} O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n-3)\,H_2O$$

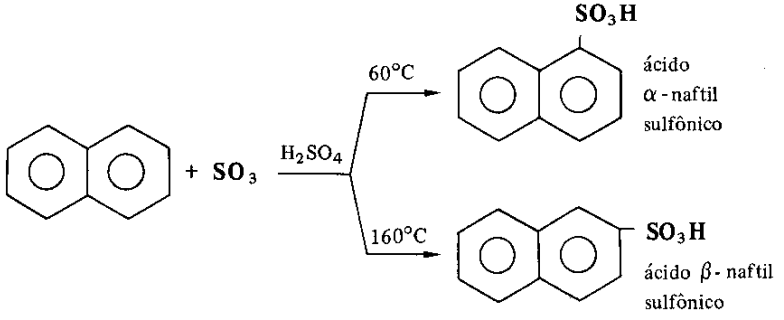
f) REAÇÕES DO NAFTALENO

As reações para o benzeno são também possíveis para o naftaleno (hidrogenação, halogenação, nitração, etc).



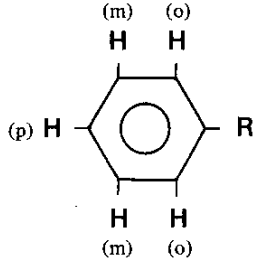
No naftaleno temos dois tipos de H: o α e o β.

O hidrogênio α é mais fácil de ser substituído. A posição β exige na substituição, condições mais enérgicas.



CAPACIDADE DIRETORA DOS RADICAIS

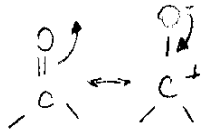
Seja o benzeno ligado ao radical R.



Se esse composto sofrer uma substituição teremos 3 posições a serem substituídos: *orto*, *meta* e *para*.

Tudo dependerá da natureza do radical R–.

efeito mesomérico



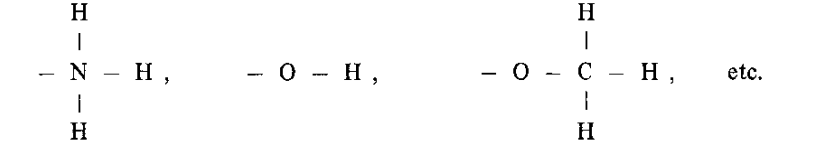
Existem 2 grupos:

a) RADICAIS ORTO-PARA DIRIGENTES

$-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-Cl$, $-C_2H_5$

(muito poderosos)

Reparem que esses radicais só possuem simples ligações entre os átomos:

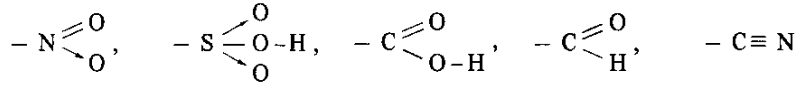


b) RADICAIS META-DIRIGENTES

ligação dupla, tripla ou dativa

$-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-COH$, $-CN$

Reparem que esses radicais possuem duplas, triplas ou ligações dativas.



Os radicais orto-para dirigentes são também chamados radicais ATIVANTES ou de 1ª classe porque a entrada de um desses radicais facilitará a entrada do 2.º radical.

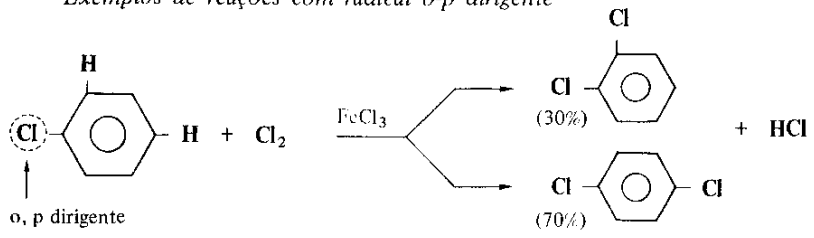
Exemplo: Na cloração do benzeno, o 2.º cloro entrará mais facilmente que o primeiro cloro, pois este estará ativando a entrada do novo radical.

Os radicais meta-dirigentes são também denominados radicais DESATIVANTES ou de 2ª classe, pois após a entrada de um desses radicais no benzeno, irá dificultar a entrada do novo radical.

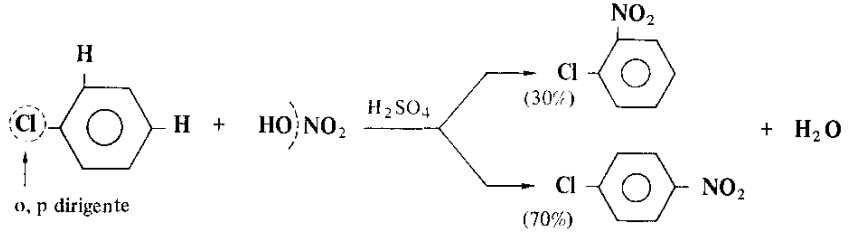
Exemplo: Na reação do benzeno com HNO_3/H_2SO_4 a entrada do primeiro grupo $-NO_2$ é mais fácil que a entrada do 2.º grupo NO_2.

A explicação, porque os radicais são ativantes ou desativantes será vista logo adiante.

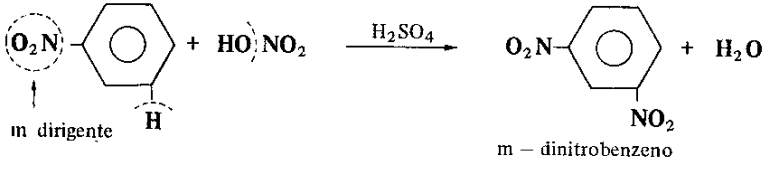
Exemplos de reações com radical o-p dirigente



A cloração do monoclorobenzeno produz a mistura de 30% de *orto* diclorobenzeno e 70% de *para* diclorobenzeno.



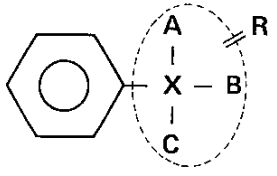
Eis agora um exemplo de um *meta-dirigente*:



m – dinitrobenzeno

MECANISMO DA ORIENTAÇÃO

Tudo dependerá do *átomo* X *constituinte do radical R*, que está ligado ao anel benzênico.

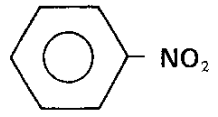


Se o átomo *X atrai elétrons* teremos um radical *meta dirigente.*

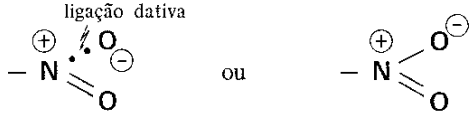
Se o átomo *X solta elétrons*, então teremos um radical *o, p dirigente.*

Vejamos alguns exemplos:

Seja o mononitrobenzeno.

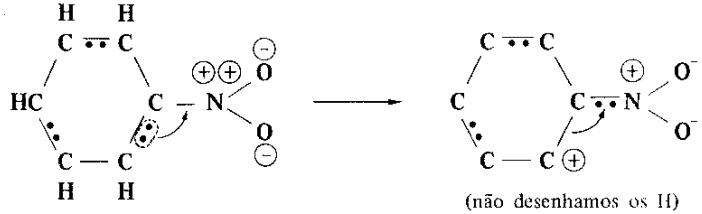


No grupo $-NO_2$ existe uma ligação dativa e o *N* cede um par de elétrons para o oxigênio. Daí o grupo NO_2 ser escrito:



Um par de elétrons da dupla ligação poderá alojar-se apenas no oxigênio e apareceria mais uma carga positiva no nitrogênio.

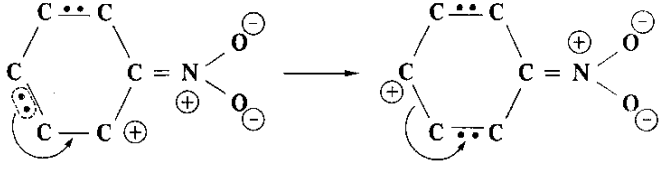
Aí o nitrogênio começa a atrair mais os elétrons do carbono podendo formar uma dupla ligação entre C e N.



(não desenhamos os H)

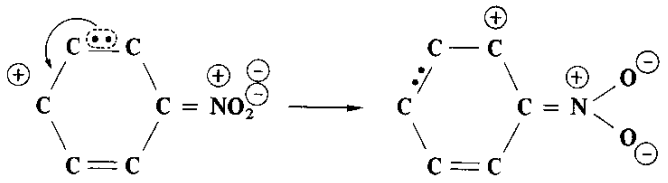
O par de elétrons diminui a carga ⊕ do nitrogênio mas faz aparecer uma carga ⊕ na posição *orto* do anel.

Este carbono ⊕ pode atrair o par de elétrons π do carbono vizinho como indica a figura abaixo:



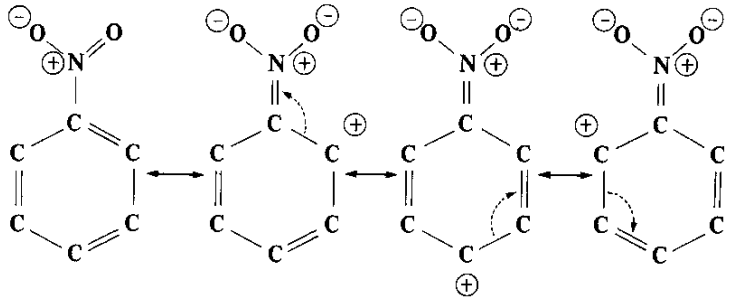
Com o salto do par de elétrons, o carbono *para* fica com deficiência de elétrons e com carga ⊕.

Por sua vez este carbono ⊕ (para) poderá atrair o par de elétrons do carbono vizinho. E então:



Resumindo:

No mononitrobenzeno temos as seguintes estruturas possíveis:



O núcleo benzênico é susceptível a ataques eletrófilos. Então, quanto maior for a densidade eletrônica no átomo, este será mais facilmente atacado pelo reagente.

Ora, as posições *orto* e *meta* possuem baixas densidades eletrônicas porque os átomos de C ficam constantemente destituídos de elétrons.

Logo o composto só pode sofrer ataques eletrófilos nas posições *meta.*

Repare que um par de elétrons subiu para o lado do nitrogênio. Isto vem *diminuir a densidade eletrônica* no anel aromático.

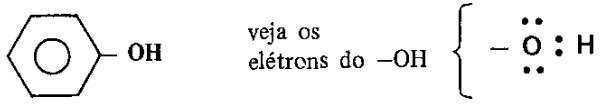
As *reações* de entrada desses radicais são do tipo *eletrófilo.*

Ora, a entrada do 1.º radical, diminui a densidade eletrônica; então a entrada do 2.º radical será mais difícil.

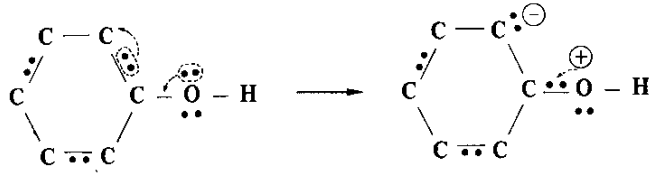
Isto vem justificar o *efeito desativante* dos radicais meta-dirigentes.

Analogamente um radical *orto-para* dirigente faz aparecer cargas negativas nos carbonos *orto* e *para.*

Seja o fenol:

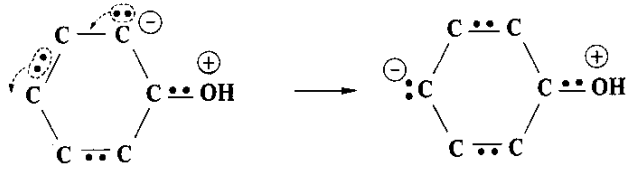


Um par de elétrons do oxigênio do –OH, salta para formar a dupla ligação entre o O e o C do núcleo benzênico. Simultaneamente o par de elétrons π desloca-se para o carbono *orto.*

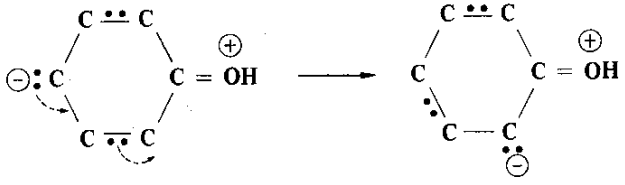


(sem os H)

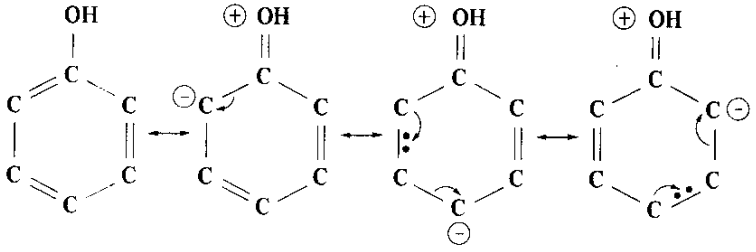
O carbono *orto* está com carga *negativa.* Aí ele força para que o par de elétrons volte a formar a dupla, porém com outro carbono (meta). Simultaneamente a outra dupla já existente desfaz-se e o par de elétrons aloja-se no carbono *para.*



Mais uma vez o par de elétrons do C (*para*) (caminhando no sentido anti-horário no desenho) vai estabelecer uma ligação π obrigando a desfazer a outra dupla e alojando os elétrons no carbono orto.



O deslocamento de elétrons é um processo dinâmico e contínuo. Então temos as 4 estruturas para o fenol.



Veja que as posições de elevada densidade eletrônica são as *orto* e *para*. Então o –OH é um orto-para-dirigente.

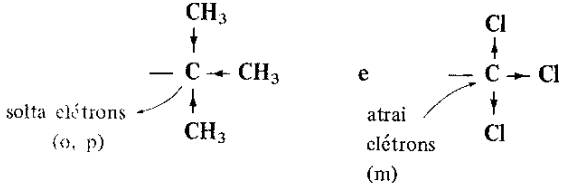
Seja o benzeno. Quando ele tem radical R– que é *orto-para* dirigentes, temos Ar – R muito mais reativo que o próprio benzeno.

É que no *composto Ar – R* existem estruturas com *maior densidade eletrônica* que no próprio benzeno.

Isto vem justificar o *efeito ativante* dos radicais o-p.

Vamos ao desfecho final, temos duas espécies de radicais:

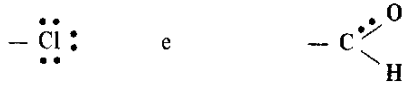
a) *Sejam os radicais com efeitos indutivos* $+I_s$ e $-I_s$:



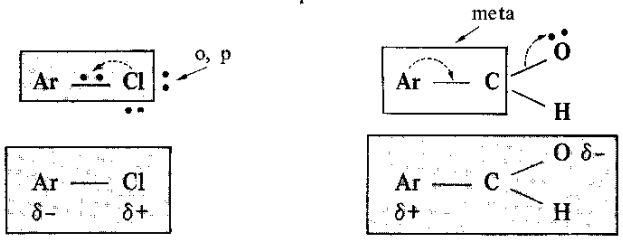
O grupo $-CH_3$ produz efeito $+I_s$ e o C (central) solta elétrons → então o radical terc-butil será *o, p* dirigente.

Os grupos -Cl produzem efeitos $-I_s$ e o C (central) atrai elétrons do anel aromático. Então o triclorometil será um radical *meta* dirigente.

b) *Sejam os radicais com efeitos mesômeros*:

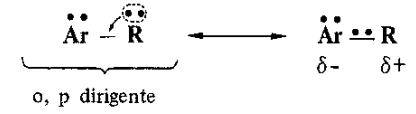


Nos grupos abaixo o efeito mesômero (ressonância de elétrons) é quem vai determinar se o radical é *meta* ou *orto-para.*

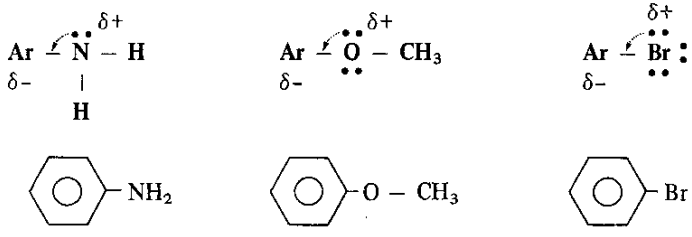


No caso da ressonância de elétrons, a determinação se é *o, p* ou *meta* vai depender de como formará a ligação π entre o *anel benzênico e o radical.*

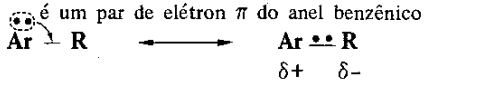
Se o radical *soltar o par de elétrons* para a ligação π teremos um caso *o, p dirigente.*



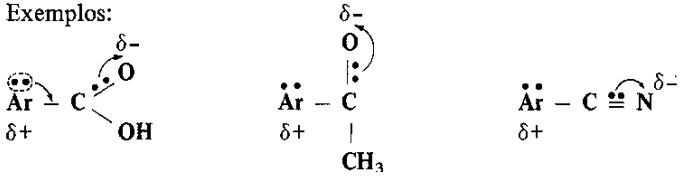
Exemplos:

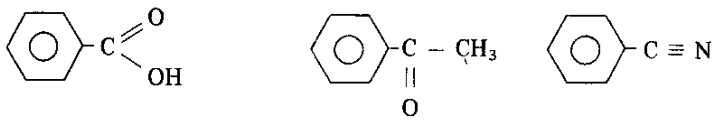


Se o radical *não soltar* o elétron e *pelo contrário, exigir um par de elétron do anel benzênico*, teremos um radical *meta dirigente.*



Exemplos:





HULHA

A hulha é uma variedade de carvão mineral. Ela contém aproximadamente 80% de C, 5% de H, 4% de O, 2% de N, 2% de S e 6% de cinzas.

O soterramento de madeiras de grande porte na era do carbonífero, após diversas transformações gradativas sem o contacto com o ar, originou a hulha.

A destilação da hulha é feita em retortas especiais e produz três frações:

a) Gás de iluminação que é a fração gasosa.

b) Fração líquida: águas amoniacais e alcatrão da hulha.

c) Resíduo: coque.

O gás de iluminação era outrora utilizado na iluminação de vias públicas. Hoje é utilizado para fins domésticos com o nome de gás de rua.

O gás de iluminação contém aproximadamente:

50% de H_2

30% de CH_4

8% de CO

12% de outros gases.

Esse gás é também utilizado como fonte de H_2 na síntese industrial do NH_3.

As águas amoniacais contêm substâncias que são transformadas em sais de amôneo que são fertilizantes.

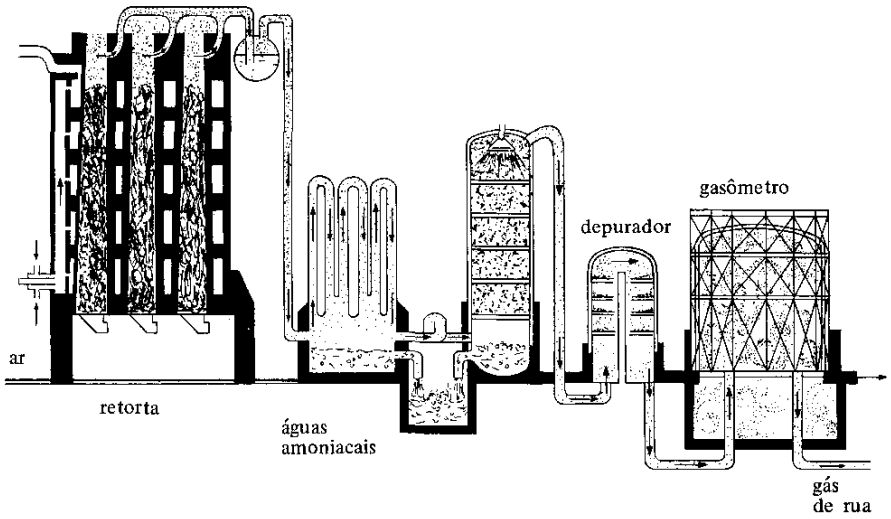
O alcatrão da hulha é a parte densa e contém numerosas espécies de compostos aromáticos.

O coque é o resíduo da destilação, sendo praticamente carbono puro. Tem emprego como redutor em indústrias metalúrgicas, principalmente no alto forno, que fabrica o ferro gusa – este produz o aço.

O coque é ainda utilizado como matéria prima para obtenção do gás d'água.

$$\underset{\text{coque}}{C} + \underset{\text{vapor d'água}}{H_2O} \xrightarrow{1000°C} \underbrace{CO + H_2}_{\text{gás d'água}}$$

O gás d'água é um combustível. É também matéria prima em muitas sínteses orgânicas.



Destilação da hulha

O alcatrão da hulha é submetido a uma destilação fracionada e produz as seguintes frações:

a) óleos leves → até 160°C → Benzeno, tolueno, xileno, etc.

b) óleos médios → 160°– 230°C → Fenol, piridina, naftaleno, etc.

c) óleos pesados → 230° – 270°C → Cresóis, naftóis, anilina, etc.

d) óleos de antraceno → 270° – 360°C → Antraceno, fenantreno, etc.

e) Resíduos → piche.

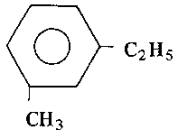
Na destilação do óleo de antraceno fica um resíduo de 60% de piche.

O alcatrão da hulha era a única fonte industrial de compostos aromáticos.

Hoje, muitos compostos aromáticos podem ser industrialmente obtidos do petróleo.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Dar o nome oficial ao composto de fórmula



2) Escrever as fórmulas e os respectivos nomes dos isômeros aromáticos do etil – benzeno.

3) Escreva as equações da reação do benzeno com o cátion nitrônio NO_2^+.

4) Exemplifique a reação de Friedel-Crafts utilizando cloreto de metila.

5) Dê 2 exemplos de radicais o-p dirigentes e 2 exemplos de radicais meta dirigentes.

6) Que é um radical desativante?

7) Que tipos de compostos podem ser extraídos do alcatrão da hulha?

8) O número total de isômeros com o nome trimetil – benzeno é:

a) 2 d) 5
b) 3 e) 6
c) 4

9) Quando o benzeno reage com o Br_2 em presença de $FeBr_3$ temos uma reação de:

a) adição eletrófila
b) adição nucleófila
c) substituição eletrófila
d) substituição nucleófila
e) eliminação

10) Efetuando-se a reação do Cl_2 com o tolueno, em presença de luz e aquecimento, obtém-se:

a) cloreto de benzila
b) cloreto de fenila
c) cloreto de o-toluila
d) cloreto de o-toluila + cloreto de p-toluila
e) cloreto de m-toluila.

11) Dos radicais abaixo, qual deles *não é* meta dirigente?

a) $-NO_2$ c) $-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$ d) $-C \equiv N$
b) $-SO_3H$ e) $-NH_2$

12) Na combustão completa do tolueno, a relação entre o número de moles de CO_2 formado e do O_2 gasto é:

a) 3/4 d) 7/9
b) 5/7 e) 1/2
c) 7/10

Capítulo 11

ÁLCOOIS

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÕES
NOMENCLATURA
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS
USOS
Metanol
Etanol
Diálcoois
Glicerina
EXERCÍCIOS

ÁLCOOIS

DEFINIÇÃO

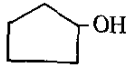
Álcoois são compostos orgânicos que possuem uma ou mais hidroxilas (OH), ligadas diretamente a átomos de carbono, *que não pertençam a um anel aromático.*

Exemplos:

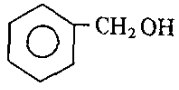
$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$: álcool acíclico saturado

$CH_2 = CH - CH_2OH$: álcool acíclico insaturado

$CH_2(OH) - CH_2(OH)$: diálcool

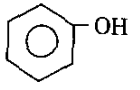


: álcool cíclico saturado



: álcool aromático

Mas atenção:



não é álcool, é um *fenol,* pois a hidroxila está ligada diretamente ao anel aromático.

Os álcoois costumam ser representados, abreviadamente, por **R – OH.**

CLASSIFICAÇÕES

Além de obedecer às classificações normais das cadeias orgânicas (álcoois alifáticos, alicíclicos e aromáticos; álcoois saturados e insaturados, etc), devemos mencionar:

1) Classificação quanto ao número de hidroxilas

$CH_2(OH) - CH_2 - CH_3$: monoálcool ou monol

$CH_2(OH) - CH(OH) - CH_3$: diálcool ou diol ou glicol

$CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2(OH)$: triálcool ou triol

. . . . . .

poliálcoois ou polióis

2) Classificação quanto à posição da hidroxila

$CH_2(OH) - CH_2 - CH_3$: álcool primário (OH está em **C** primário)

$CH_3 - CH(OH) - CH_3$: álcool secundário (OH está em **C** secundário)

$CH_3 - C(CH_3)(OH) - CH_3$: *álcool terciário (OH está em C terciário)*

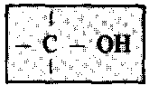
NOMENCLATURAS

1) A *nomenclatura oficial* (IUPAC) é feita com a terminação **OL** (em casos especiais pode-se designar o **OH** por **HIDROXI**, numerando-se normalmente sua posição).

2) A *nomenclatura comum* é:

álcool _____ ílico
(nome do radical orgânico)

3) Há também uma nomenclatura antiga, mas ainda usada em certos casos especiais, que considera todos os álcoois derivados do metanol, chamando-o então de *carbinol*



Composto	Nomenclatura oficial	Nomenclatura *comum*	Nomenclatura *do Carbinol*
CH_3OH	metanol	álcool metílico	carbinol
$CH_3 - CH_2OH$	etanol	álcool etílico	metil – carbinol
$CH_3 - CH(OH) - CH_3$	propanol - 2	álcool isopropílico	dimetil – carbinol
$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$	butanol - 2	*álcool sec-butílico*	*metil - etil* – carbinol
$CH_3 - C(CH_3)(OH) - CH_3$	2 - metil – propanol - 2	álcool terciobutílico	trimetil – carbinol
$(CH_3)_2CH - CH_2 - CH_2OH$	3 - metil – butanol - 1	álcool isopentílico ou isoamílico	isobutil – carbinol

PREPARAÇÃO

Normalmente, os álcoois não aparecem livres na natureza. Entretanto, eles são muito abundantes, na forma de ésteres, tanto no reino vegetal como animal. Além disso, o álcool etílico, que é sem dúvida o mais importante, é obtido em larga escala por processos de fermentação de açúcares.

1) Hidrólise de ésteres:

$$R-C(=O)-OR' + H_2O \longrightarrow R-C(=O)-OH + \boxed{R'-OH}$$

A reação deve ser catalisada por *ácidos* ou *bases*; neste último caso, obtém-se o *sal do ácido* – que constitui um *sabão* (daí o nome de *reação de saponificação*).

2) Hidrólise de haletos (em meio básico):

$$R-X + NaOH\ (aq) \longrightarrow \boxed{R-OH} + NaX$$

Nesta reação há uma *substituição nucleófila* do X^- por um OH^-, a qual pode seguir um mecanismo S_N1 ou S_N2, como já foi explicado no capítulo de mecanismos das reações orgânicas.

Como produto secundário, esta reação produz *alcenos*, cuja quantidade vai aumentando ao se passar de haletos primários → secundários → terciários (aqui o produto principal é realmente o alceno).

3) Hidratação de alcenos:

$$\underset{\text{(do petróleo)}}{R_2C=CR_2} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} R_2C(OH)-CR_2H$$

Esta reação obedece a *regra de Markownikoff*, de tal modo que o **H** da água vai se ligar ao carbono que já está mais hidrogenado. O mecanismo é normal, iniciando-se com o ataque eletrófilo à dupla ligação:

$$R_2C=CR_2 \xrightarrow{H^+} R_2C^{\oplus}-CR_2H \xrightarrow{H_2O} R_2C(\oplus OH_2)-CR_2H \xrightarrow{-H^+} R_2C(OH)-CR_2H$$

4) Redução de aldeídos ou cetonas

$$R-C(=O)-H(R') \xrightarrow[\text{de Zn + HCl ou } H_2 + \text{cat. (Pt, Ni, ...) ou } LiAlH_4]{+\ 2\,[H]} R-CH(OH)-H(R')$$

aldeído (ou cetona) — álcool primário (ou secundário)

5) Reação de aldeídos ou cetonas com compostos de Grignard

$$(R')H-C(=O)-H(R'') + R^{\ominus}:\overset{\oplus}{M}gX \longrightarrow (R')H-C(OMgX)-H(R'') \xrightarrow{H_2O} (R')H-C(OH)-H(R'') + Mg(OH)X$$

aldeído fórmico → álcool primário
ou aldeído qualquer → álcool secundário
ou cetona → álcool terciário

Uma reação semelhante é a do óxido de etileno com compostos de Grignard:

$$\underset{\text{óxido de etileno}}{CH_2-CH_2\ (O)} + RMgX \longrightarrow R-CH_2-CH_2OMgX \xrightarrow{H_2O} R-CH_2-CH_2OH + Mg(OH)X$$

óxido de etileno → álcool primário

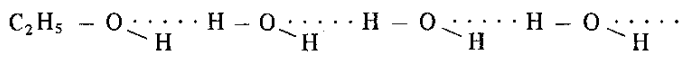
Nesta reação obtemos um álcool primário com dois átomos de carbono a mais que o radical (R) primitivo. Outros álcoois mais complicados poderão ser obtidos a partir de "óxidos de etileno" substituídos $R_2C(O)-CR_2$.

PROPRIEDADES FÍSICAS

Os álcoois mais simples (metanol, etanol e propanol) são líquidos móveis, incolores, voláteis, de cheiro característico e totalmente solúveis na água. Com o aumento da cadeia carbônica, os álcoois tornam-se mais viscosos, menos voláteis e menos solúveis em água, até chegarmos a álcoois de massa molecular elevada que são sólidos e insolúveis em água.

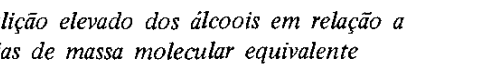
Este comportamento pode ser explicado da seguinte forma. A molécula de um álcool **R – O – H** é semelhante à molécula da água **H – O – H**; portanto um álcool é uma *substância polar*, embora muito menos que a água. Essa polaridade permite que uma molécula de álcool forme *pontes de hidrogênio* seja com outra molécula de álcool seja com a molécula da água (ou outro solvente polar); isto explica:

– a *solubilidade dos álcoois em água*



– o *ponto de ebulição elevado dos álcoois em relação a outras substâncias de massa molecular equivalente*

C_2H_5OH (M = 46) etanol (pe = 78,3°C)



(associação molecular)

$CH_3 - O - CH_3$ (M = 46) éter dimetílico (pe = - 24,2°C) } aqui não há "~~pontes~~ de hidrogênio"

– a *formação de "alcoolatos"*, semelhantes aos "hidratos" formados pela água:

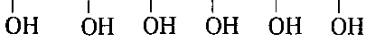
$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ – aqui temos "água de cristalização"

$CaCl_2 \cdot 3\,C_2H_5OH$ – aqui temos "etanol de cristalização"

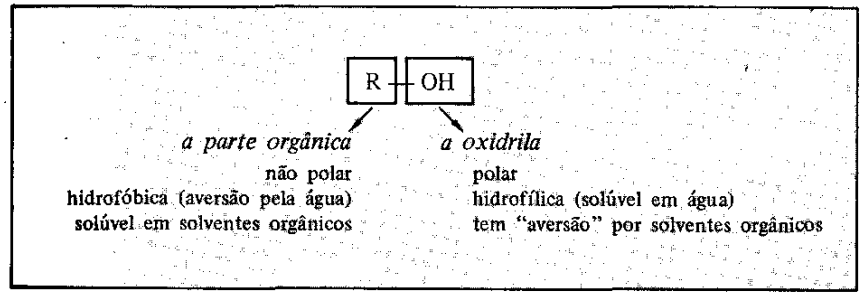
Entretanto, é bom notar que, num álcool **R – O – H**, a *polaridade diminui à medida que aumenta o radical orgânico* **R** *e aumenta à medida que aumenta o número de oxidrilas* **OH**:

$CH_3 - OH$ é polar e totalmente solúvel na água

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ é pouco polar e insolúvel na água

 é novamente polar e solúvel na água

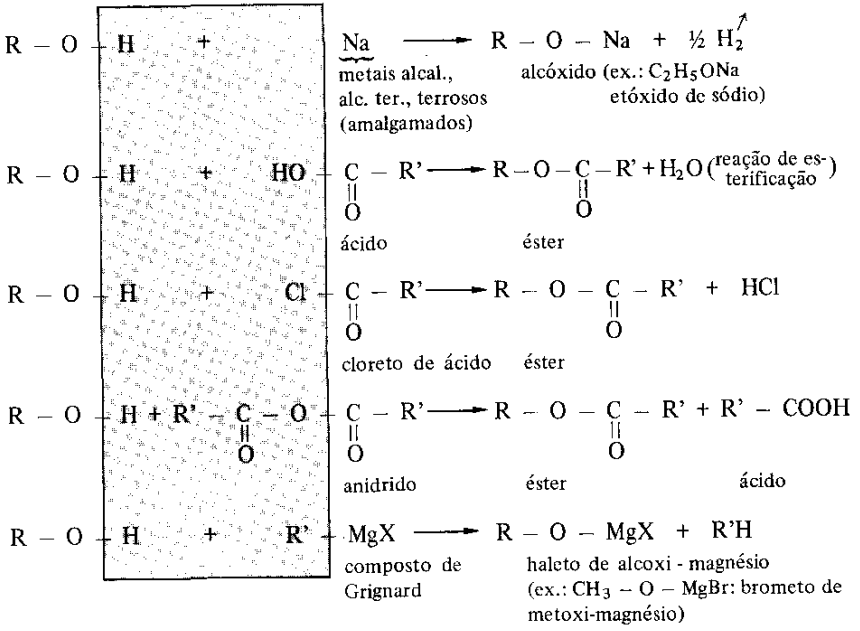
Enfim, nós sempre devemos raciocinar com um álcool, pensando em suas "duas partes":



PROPRIEDADES QUÍMICAS

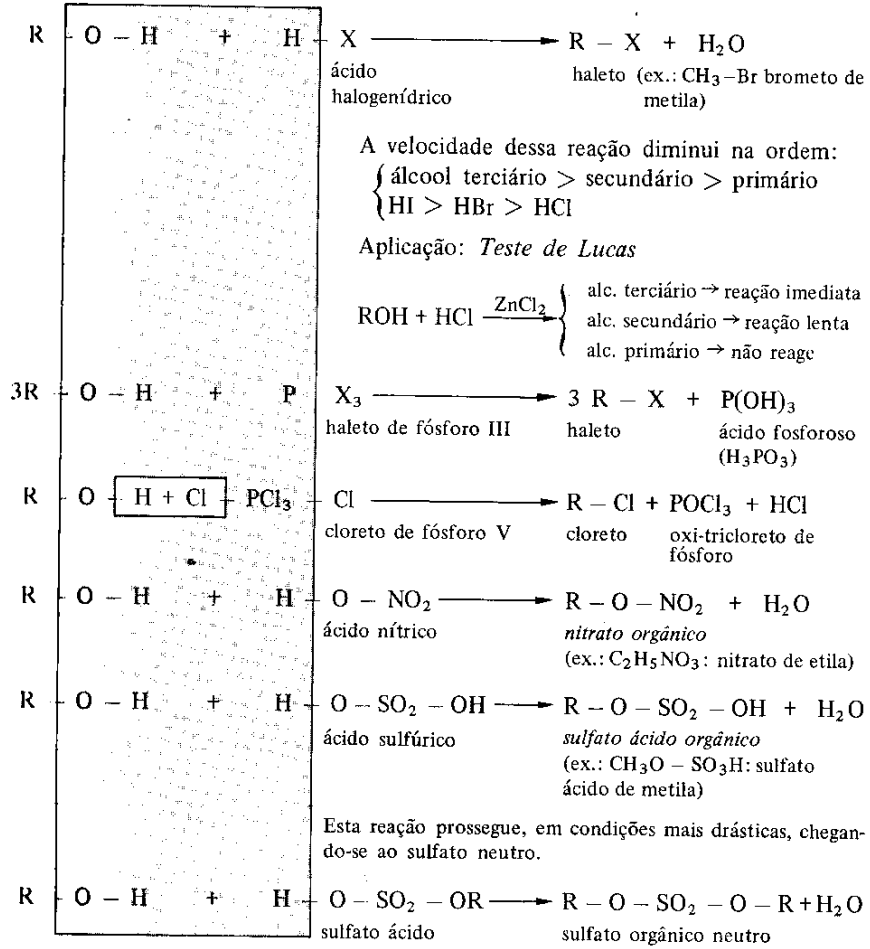
O grupo **OH** é a parte mais reativa da molécula de um álcool devido à polarização causada pelo caráter extremamente eletronegativo do oxigênio. Deste modo, podemos mencionar os seguintes tipos de reações:

1) Reações de substituição do H do grupo OH


R – O – H + Na → R – O – Na + ½ H2
metais alcal., alc. ter., terrosos (amalgamados)
alcóxido (ex.: C2H5ONa etóxido de sódio)
R – O – H + HO – C(=O) – R' → R – O – C(=O) – R' + H2O (reação de esterificação)
ácido
éster
R – O – H + Cl – C(=O) – R' → R – O – C(=O) – R' + HCl
cloreto de ácido
éster
R – O – H + R' – C(=O) – O – C(=O) – R' → R – O – C(=O) – R' + R' – COOH
anidrido
éster
ácido
R – O – H + R' – MgX → R – O – MgX + R'H
composto de Grignard
haleto de alcoxi - magnésio (ex.: CH3 – O – MgBr: brometo de metoxi-magnésio)

(*reação de Zerewitinoff* – usada para "dosar" **H** "ativos", como é o caso do ROH; mede-se, então o volume do R'– H *gasoso* que é produzido.

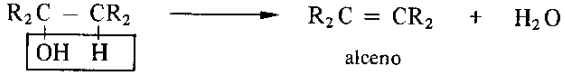
2) Reações de substituição do próprio grupo OH


R – O – H + H – X → R – X + H2O
ácido halogenídrico
haleto (ex.: CH3–Br brometo de metila)
A velocidade dessa reação diminui na ordem:
álcool terciário > secundário > primário
HI > HBr > HCl
Aplicação: Teste de Lucas
ROH + HCl (ZnCl2)
alc. terciário → reação imediata
alc. secundário → reação lenta
alc. primário → não reage
3R – O – H + P – X3 → 3 R – X + P(OH)3
haleto de fósforo III
haleto
ácido fosforoso (H3PO3)
R – O – H + H – PCl3 – Cl → R – Cl + POCl3 + HCl
cloreto de fósforo V
cloreto
oxi-tricloreto de fósforo
R – O – H + H – O – NO2 → R – O – NO2 + H2O
ácido nítrico
nitrato orgânico
(ex.: C2H5NO3: nitrato de etila)
R – O – H + H – O – SO2 – OH → R – O – SO2 – OH + H2O
ácido sulfúrico
sulfato ácido orgânico
(ex.: CH3O – SO3H: sulfato ácido de metila)
Esta reação prossegue, em condições mais drásticas, chegando-se ao sulfato neutro.
R – O – H + H – O – SO2 – OR → R – O – SO2 – O – R + H2O
sulfato ácido
sulfato orgânico neutro
(ex.: (CH3)2SO4: sulfato de metila)

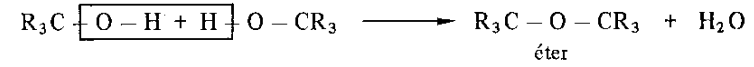
3) Reações de eliminação

É possível eliminar o grupo **OH** de um álcool, juntamente com um **H**, *da mesma molécula ou de uma molécula vizinha*. Temos então:

– *Eliminação intramolecular*:



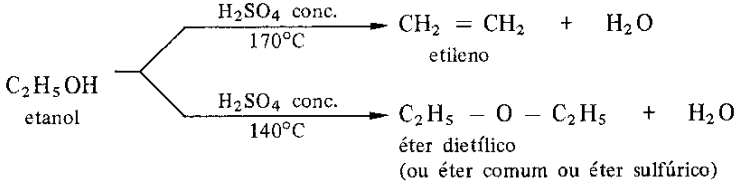
– *Eliminação intermolecular*:



Estas reações exigem *aquecimento* (temperaturas mais altas favorecem a primeira reação) e *catalisadores*; quando a reação é feita em *fase líquida* usamos catalisadores ácidos, como por exemplo, H_2SO_4 ou H_3PO_4 concentrados; quando a reação é feita em *fase vapor* usamos catalisadores sólidos, como Al_2O_3, SiO_2, etc.

A velocidade dessas reações diminuem ao passarmos de álcoois terciários, para secundários e para primários.

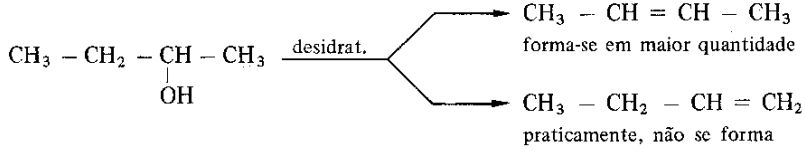
Um exemplo importante é:



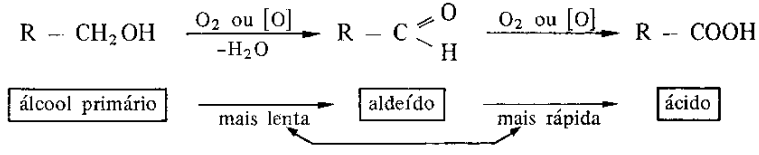
OBSERVAÇÃO:

A eliminação intramolecular de água, em álcoois mais complicados, obedece a **regra de Saytzeff**: "com a hidroxila, sairá mais facilmente o **H** situado em carbono terciário, depois o **H** secundário e mais dificilmente o **H** primário".

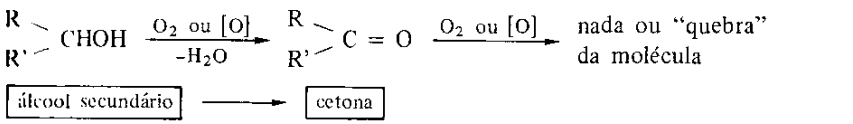
Portanto:

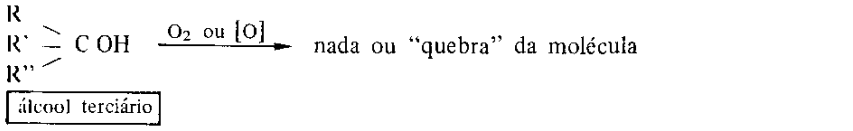


4) Reações de oxidação



conseqüentemente é difícil "parar" no aldeído e normalmente acaba-se obtendo o ácido (um "truque" para se obter o aldeído é eliminá-lo do meio de reação, por destilação).



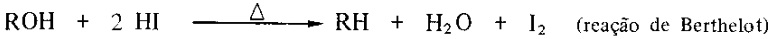


Estas oxidações, são feitas a quente, e podem ser provocadas ou pelo oxigênio do ar na presença de um catalisador (ex.: cobre) ou pelos agentes oxidantes comuns ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, etc).

Como todas as substâncias orgânicas, os álcoois também sofrem *oxidação total* ou *queima* dando CO_2 e H_2O.

5) Reações de redução

Obtidas somente com redutores enérgicos.

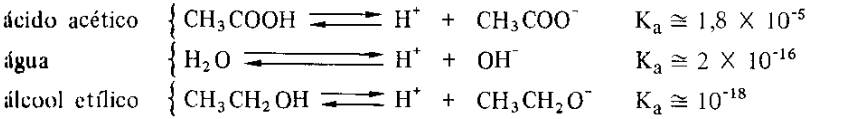


EXPLICAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS

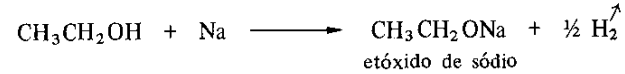
Como já dissemos, a grande reatividade dos álcoois é devida ao forte caráter eletronegativo do oxigênio em relação ao carbono, o que provoca uma forte polaridade na molécula do álcool.

De certa forma podemos dizer que os álcoois funcionam como *substâncias anfóteras*, comportando-se às vezes como "*ácido*" muito fraco, outras vezes como "*base*" muito fraca. Isto vai depender principalmente do outro reagente que o álcool irá "enfrentar"; um álcool irá se comportar como "ácido" se o outro reagente for fortemente básico e, vice-versa, irá se comportar como "base" se o segundo reagente for fortemente ácido.

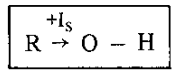
Como "ácidos" os álcoois são ácidos fraquíssimos:



Notem que o ácido acético já é um ácido fraco e o álcool etílico é mais fraco que a própria água. Por isso, o etanol não reage nem mesmo com as bases mais fortes que são as alcalinas; no entanto, ele reage com os metais mais eletropositivos, que são os alcalinos e alcalino-terrosos (e com alumínio amalgamado):

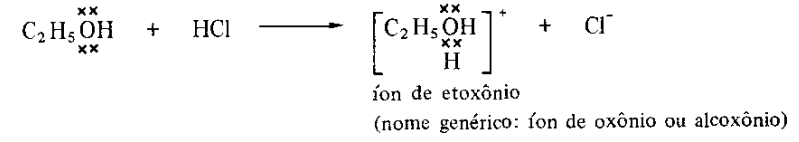


Além disso, esse débil caráter ácido diminui ainda mais, à medida que aumenta a cadeia carbônica, devido ao efeito indutivo positivo ($+I_s$) do radical orgânico.

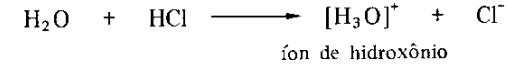


O efeito $+I_s$ aumenta a densidade eletrônica do oxigênio, que passa a "atrair" o hidrogênio, com mais intensidade.

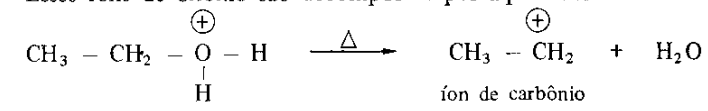
Como "bases" os álcoois são também bases fraquíssimas, do tipo de "*base de Brönsted - Lowry*". Conseqüentemente esse caráter básico só é revelado frente a ácidos fortes:



Notem a semelhança com:

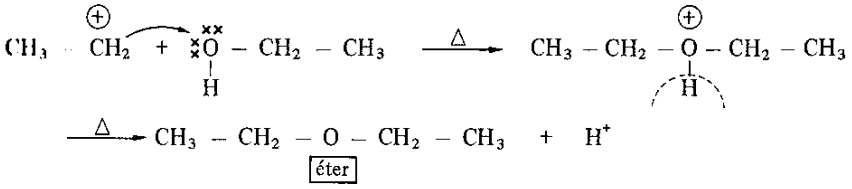


Esses íons de oxônio são decompostos por aquecimento:

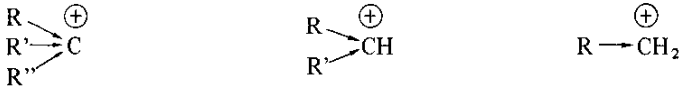


Os íons de carbônio são também instáveis e portanto muito reativos, sendo responsáveis por inúmeras reações dos álcoois em meio ácido, como por exemplo:

ou então:



Em particular, os *íons de carbônio terciários* são mais estáveis e portanto mais fáceis de serem formados que os secundários, e estes mais fáceis que os primários. Isto se deve à "assistência" das cadeias carbônicas vizinhas, que, com seu efeito $+I_S$, "aliviam" a carga positiva localizada no átomo em questão:



três efeitos $+I_S$ — dois efeitos $+I_S$ — apenas um efeito $+I_S$

Isto explica a maior reatividade dos álcoois terciários em inúmeras reações.

USOS

Os álcoois mais simples são usados como:

- solventes (na indústria e no laboratório)
- em misturas de baixo ponto de solidificação (anti-freeze)
- como matéria prima no preparo de inúmeras outras substâncias orgânicas; aqui os álcoois apresentam a vantagem de serem *reativos* e *baratos*. Um exemplo é a preparação de ésteres muito usados como *solventes* (ex.: acetato de etila) e como *essências artificiais* (ex.: acetato de isoamila – essência de banana).

Entre os álcoois mais importantes estão o *metanol*, *etanol* e a *glicerina*.

METANOL

O metanol, também chamado álcool metílico, carbinol ou álcool de madeira é preparado:

1) Por destilação seca da madeira

(processo antigo e hoje praticamente em desuso)

Madeira $\xrightarrow[\text{(ausência de ar)}]{250°C,\ \text{retortas}}$

1) *gases* = mistura de H_2, CO, CO_2, N_2, CH_4, C_2H_6, etc
2) *ácido pirolenhoso* = mistura líquida
   - água (85 a 90%)
   - ácido acético (6 a 10%) – daí o caráter ácido da solução
   - **metanol** (1 a 3%)
   - acetona (0,5 a 1%)
   - etc
3) *alcatrão de madeira* = mistura líquida contendo grande número de compostos orgânicos, especialmente alicíclicos de moléculas complicadas.
4) *resíduo sólido* = **carvão de madeira**

2) Por redução do monóxido de carbono

$$CO + 2\ H_2 \xrightarrow[\text{cat: } ZnO + Cr_2O_3]{400°C/200\ atm} CH_3OH$$

Este é o processo mais usado atualmente e é um *processo carboquímico*, uma vez que a mistura $CO + H_2$ chamada "gás d'água", é obtida a partir do carvão coque:

$$C + H_2O \xrightarrow{1000°C} CO + H_2$$

3) Por oxidação controlada do metano

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Este processo está se tornando cada vez mais importante e é um *processo petroquímico*, pois o metano provém do "gás natural" ou é sub-produto das refinarias de petróleo.

Propriedades do metanol: é um líquido (d = 0,79 g/ml; pe = 64,5°C), incolor, totalmente miscível com água e muito mais tóxico que o álcool comum (ingerido, mesmo em pequenas doses, causa cegueira e até morte).

Usos do metanol: é usado como solvente, em misturas de baixo ponto de congelação (anti-freeze), como desnaturante do etanol e na produção de formaldeído:

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow[\text{cat: Cu}]{\Delta} H-C(=O)-H + H_2O$$

ETANOL

O etanol, também chamado álcool etílico, álcool comum ou espírito de vinho, é preparado:

1) A partir do acetileno:

$$CH \equiv CH \xrightarrow{H_2O} CH_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_2OH$$

É o *processo carboquímico*, já que o acetileno é obtido do carbureto (CaC_2) e este do carvão coque e óxido de cálcio.

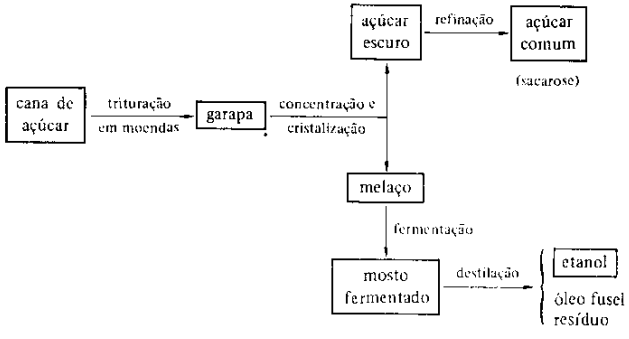
2) Por hidratação do etileno

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CH_2OH$$

É o *processo petroquímico*, uma vez que o etileno é produzido nas refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas. Este processo está sendo cada vez mais empregado em países com petroquímica adiantada como é o caso dos Estados Unidos e Japão.

3) Por fermentação de hidratos de carbono

E o processo mais usado no Brasil, seguindo-se o esquema:



A "etapa química" do processo é a fermentação do *melaço*, que é a solução aquosa residual da cristalização do açúcar, mas que ainda contém cerca de 40% de sacarose. A fermentação é provocada por dois *enzimas* (catalisadores biológicos) – a *invertase* e a *zimase* – produzidos pelo microorganismo *saccharomyces cerevisae*, que é encontrado na "*levedura de cerveja*" (como, por exemplo, no Fermento Fleischmann ou Fermento Itaiquara, o que nos possibilita executar essas reações no laboratório, ou mesmo em casa com facilidade):

$$\underset{\text{sacarose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{invertase}} \underset{\text{glicose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{frutose}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{glicose ou frutose}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{zimase}} 2\ \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} + 2\ \underset{\text{gás carbônico}}{CO_2\uparrow}$$

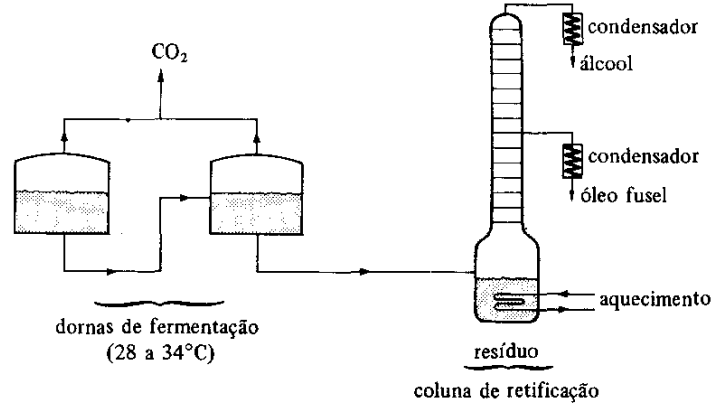
Estas reações prosseguem até a solução conter cerca de 12% de etanol, quando os enzimas perdem sua ação catalítica – temos então o chamado *mosto fermentado*. Notem também que, na segunda reação, há desprendimento de gás carbônico; ao sair, esse gás nos dá a impressão de que a solução está fervendo, daí o termo "fermentar" que vem do latim e significa ferver. Nas grandes usinas de álcool e nas grandes fábricas de bebidas fermentadas, o gás carbônico é recolhido e vendido ou aproveitado na fabricação de bebidas artificiais (refrigerantes).

O *mosto fermentado* é a seguir destilado em colunas de fracionamento resultando:

– *álcool comum* – solução contendo cerca de 96% de etanol e 4% de água, em volume, e por isso chamado de álcool a 96 "graus Gay-Lussac" (96° G.L.). Esta mistura álcool-água, não pode ser separada por destilação, pois é uma "mistura azeotrópica" de ponto de ebulição constante (78,15°C) e inferior ao álcool puro (78,3°C).

– *óleo fusel* (em quantidade muito menor que o álcool) – mistura complicada de ésteres, aldeídos, cetonas e álcoois de pesos moleculares mais elevados que o etanol e que destilam em temperatura mais elevada. Por redestilação do óleo fusel são aproveitados, por exemplo, os álcoois propílicos, butílicos e amílicos usados como plastificantes e como matéria primária para obtenção de outros compostos orgânicos.

Esquematicamente temos então:



OBSERVAÇÕES:

1ª) Em outros países (Europa, Ásia, Estados Unidos, etc) usa-se como matéria prima, não a cana de açúcar, mas sim a beterraba ou vários cereais como milho, arroz, etc, obtendo-se então o "álcool de cereais". Neste caso, a fermentação é iniciada pela ação do *malte* (cevada germinada), que produz os enzimas *diastase* (*ou amilase*) e *maltase*:

$$\underset{\text{amido}}{2\,(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow{\text{diastase}} \underset{\text{maltose}}{n\,C_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$\underset{\text{maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{maltase}} \underset{\text{glicose}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Daí por diante a glicose é fermentada como no caso anterior.

A glicose pode também ser obtida por hidrólise da celulose existente na madeira:

$$\underset{\text{celulose}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow[HCl]{\Delta} \underset{\text{glicose}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

2ª) *Álcool absoluto*: é o etanol anidro, isto é, isento de água (etanol 100%). Como já dissemos ele não pode ser obtido diretamente pela destilação da mistura álcool-água, pois ela forma um azeotrópico com 96% de álcool e 4% de água Para eliminarmos esses 4% restantes de água temos dois processos:

a) *processo químico*: junta-se cal viva ao álcool 96%; a cal reage com a água:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

e por destilação chegamos ao álcool 100%.

b) *processo físico* (é o mais moderno): junta-se benzeno ao álcool 96% e destila-se a mistura saindo então três frações:

1ª FRAÇÃO (pe = 64,8°C): azeotrópico ternário de benzeno (74,1%), etanol (18,5%) e água (7,4%) – que elimina toda a água

2ª FRAÇÃO (pe = 68,2°C): azeotrópico binário de benzeno (80,2%) e etanol (19,8%) – quando sai o benzeno restante

3ª FRAÇÃO (pe = 78,3°C): álcool absoluto

3ª) *Álcool desnaturado*: é o álcool comum (96%) ao qual se adicionam substâncias tóxicas ou substâncias de cheiro e sabor desagradável. Este álcool está sujeito a impostos mais baixos e é vendido para fins industriais. Este "truque" é usado para impedir que pessoas inescrupulosas usem esse álcool em lugar do álcool especial para fabricação de bebidas, o qual sofre impostos mais elevados.

Propriedades do etanol: é um líquido (d = 0,79 g/ml; pe = 78,3°C), incolor, tóxico, totalmente miscível com água.

Usos do etanol

- na fabricação de bebidas
- como solvente industrial e de laboratório
- como combustível
- na fabricação de outros compostos orgânicos importantes: etileno, éter comum, acetato de etila, etc

Em particular, lembramos que as bebidas classificam-se em:

- **não-alcoólicas** = refrigerantes = soluções aquosas contendo açúcar, corantes e essências
- **alcoólicas**
  - *não-fermentadas* = licôres = misturas de água e álcool, contendo açúcar, corantes e essências
  - *fermentadas*
    - não-destiladas
      - vinho = da fermentação do suco de uva em tonéis
      - champanha = da fermentação do suco de uva na própria garrafa
      - cerveja = da fermentação do malte, lúpulo, etc
    - destiladas
      - aguardente (cachaça) = da fermentação do caldo de cana
      - uísque = da fermentação de cereais
      - conhaque = da fermentação do vinho

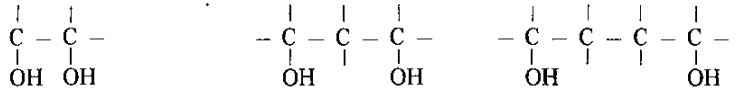
DIÁLCOOIS

Diálcoois, dióis ou glicóis são compostos que possuem duas hidroxilas na molécula.

Os glicóis, que apresentam as duas hidroxilas num mesmo carbono (glicóis 1, 1), são instáveis e se decompõem espontaneamente, dando aldeídos ou cetonas:

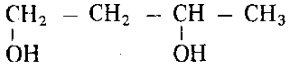
$$R - \underset{OH}{\overset{OH}{C}} - H\,(R') \longrightarrow R - \underset{O}{C} - H\,(R') + H_2O$$

Os demais são estáveis:



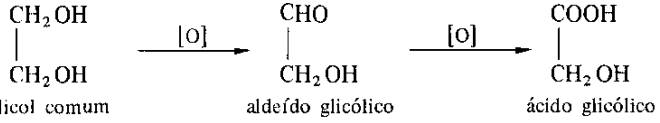
glicóis - 1, 2 ou α - glicóis | glicóis - 1, 3 ou β - glicóis | glicóis - 1, 4 ou γ - glicóis

A nomenclatura é, por exemplo:



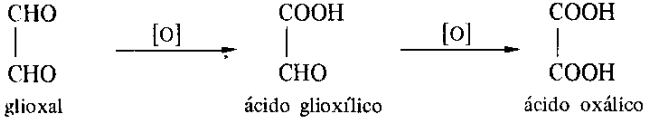
butanodiol - 1, 3 ou
1, 3 - dihidroxi – butano

Os glicóis são preparados pelas reações gerais de preparação dos monoálcoois e têm propriedades químicas também idênticas, podendo reagir uma ou as duas hidroxilas. Assim, por exemplo, no tocante à oxidação temos:



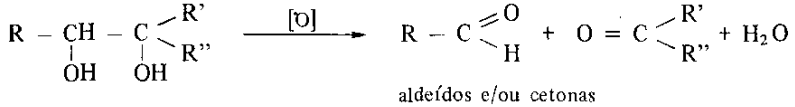
glicol comum | aldeído glicólico | ácido glicólico

ou



glioxal | ácido glioxílico | ácido oxálico

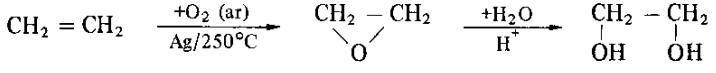
Um caso particular, importante, de oxidação é a "quebra" da molécula de *α - glicóis* por ácido periódico ou tetraacetato de chumbo:



aldeídos e/ou cetonas

A reação com HIO_4 é chamada **reação de Malaprade** e é muito importante no estudo dos açúcares.

O glicol mais importante é o etanodiol, etileno-glicol ou glicol comum: HO $CH_2 - CH_2 - OH$. Ele é preparado a partir do etileno:



etileno | óxido de etileno | glicol comum

O glicol comum é usado:

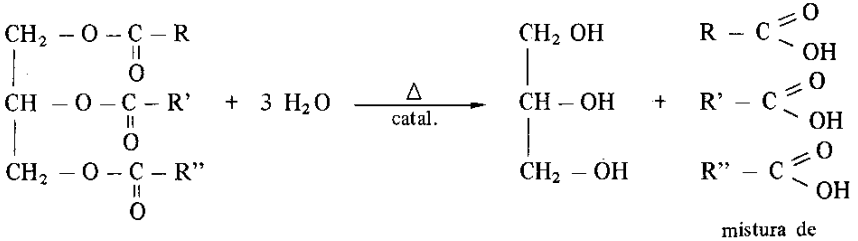
- como solvente industrial
- para baixar o ponto de congelação da água ("anti-freeze" para radiadores em países frios)
- como fluido em breques hidráulicos
- como umectante
- na fabricação de plásticos e fibras (tipo "poliéster")

GLICERINA

É também chamado glicerol e oficialmente de propano-triol. É o mais importante dos triálcoois e é preparada:

1) **Por hidrólise de óleos e gorduras (vegetais e animais):**

É o processo mais antigo, mas ainda muito usado.



óleo ou gordura (éster) | glicerina | mistura de "ácidos graxos"

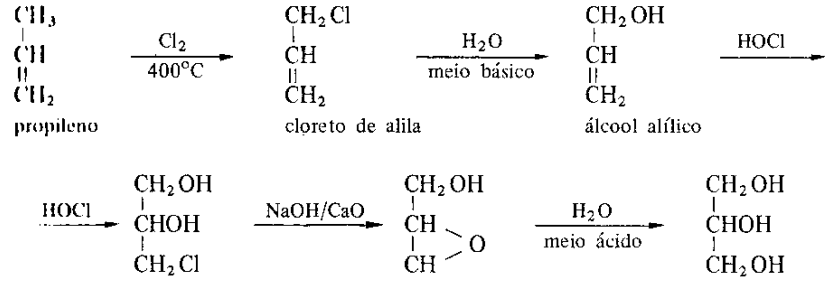
Os "ácidos graxos" são ácidos carboxílicos de cadeia (R) bastante longa. Os mais comuns são:

- ácido esteárico: $C_{17}H_{35} - COOH$ (de cadeia saturada)
- ácido palmítico: $C_{15}H_{31} - COOH$ (de cadeia saturada)
- ácido oleico: $C_{17}H_{33} - COOH$ (com uma dupla ligação exatamente no meio da cadeia

A reação acima pode ser efetuada usando-se como catalisadores ácidos ou bases fortes. Com *catálise ácida* obtemos realmente a mistura de ácidos graxos, que é vendida com os nomes comerciais de *estearina* (usada na fabricação de velas), *oleína*, etc, conforme predomine um ou outro ácido graxo. Com *catálise básica* (NaOH por exemplo) não obtemos os ácidos graxos mas sim os seus sais (no caso: R – COONa), que constituem os *sabões comuns*.

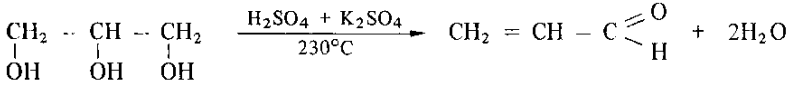
2) A partir do propileno

Este é um processo moderno baseado na *indústria petroquímica*:



Propriedades da glicerina: é um líquido (d = 1,26 g/ml; pe = 290°C), incolor, viscoso, solúvel em água e de sabor adocicado.

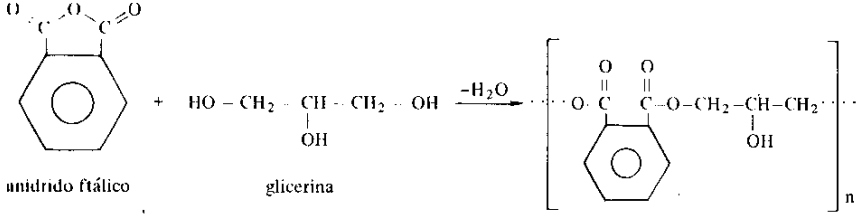
Por aquecimento a glicerina sofre desidratação:



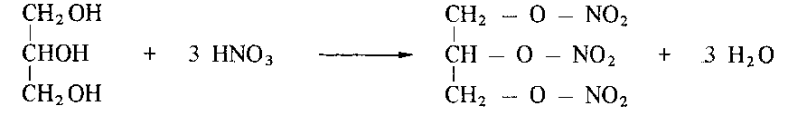
A acroleína é um líquido volátil, de cheiro irritante que se polimeriza facilmente. É a acroleína que nos da o "cheiro forte" e a "irritação nos olhos" causada pela "gordura queimada".

Usos da glicerina: é usada como solvente, plastificante, lubrificante, agente adoçante, no preparo de cosméticos, de tintas, etc.

– *na produção do gliptal* (resina do tipo poliéster ou alquídica)



– *na produção da trinitroglicerina* (ou mais corretamente trinitrato de glicerila, pois o produto é um éster do ácido nítrico e não um nitro-composto.)

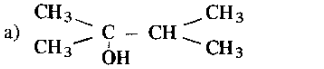


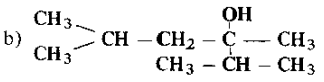
A trinitroglicerina é um explosivo muito forte e muito perigoso, pois explode facilmente com choques ou pancadas. O cientista Alfred Nobel descobriu que a trinitroglicerina torna-se menos perigosa quando absorvida em materiais porosos, como por exemplo, serragem de madeira ou terra diatomácea (material semelhante a uma areia porosa e formado pela carapaça de pequenos animais marinhos – é também chamada terra de infusórios ou Kieselguhr); à trinitroglicerina assim absorvida deu-se o nome de *dinamite*.

EXERCÍCIOS E TESTES

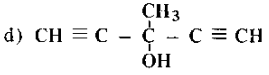
1) Escreva as fórmulas estruturais, dê os nomes oficiais e em função do carbinol e classifique em primário, secundário e terciário os oito álcoois amílicos.

2) Dê os nomes oficiais e em função do carbinol e classifique em primário, secundário e terciário os seguintes álcoois:





c) $CH_2 = CH - CH_2OH$



3) Quais os principais produtos formados na reação de uma solução aquosa diluída de NaOH com:

a) brometo de n-butila;
b) brometo de terc-butila

4) Escreva a reação de hidratação do propileno.

5) A partir do álcool etílico indique como se pode obter:

a) propanol - 2; b) propanol - 1

6) Por que é possível preparar mais facilmente o propanol - 2 do que o propanol - 1, por via petroquímica?

7) Ordene os seguintes compostos, do mais solúvel ao menos solúvel em água: butano, butanol - 1, metanol, butanodiol - 1, 4.

8) Escreva a reação do metanol com sódio. Como se dissocia o composto formado? Como é chamado? O que acontecerá com o composto formado em solução aquosa? Por que?

9) Como reage o isopropanol com:

a) ácido acético;
b) anidrido acético;
c) cloreto de acetila

10) Um monoálcool alifático saturado produz imediatamente o teste de Lucas. Quando 0,88 g deste álcool reage com brometo de metilmagnésio, em excesso, são libertados 224 ml de metano, nas condições normais de pressão e temperatura. Qual o álcool considerado?
(H = 1; C = 12; O = 16)

11) Escreva as reações de 1 mol de ácido sulfúrico concentrado com 1 e 2 moles de etanol respectivamente. Quais os nomes dos compostos formados?

12) Escreva as possíveis reações de desidratação do butanol - 2, dando os nomes dos compostos formados.

13) Como reagem os (a) álcool n-butílico, (b) álcool sec-butílico, (c) álcool terc-butílico com o $KMnO_4$ em meio ácido? Dê os nomes dos produtos formados.

14) Um álcool tem caráter ácido ou básico? Por que?

15) O que explica a maior reatividade dos álcoois terciários em muitas ocasiões?

16) Complete as seguintes reações, dando os nomes dos compostos orgânicos formados:
a) metanol + cálcio ⟶
b) etanol + cloreto de sulfurila (SO_2Cl_2)
c) etóxido de sódio + água ⟶
d) ciclopentanol + $KMnO_4$ + H_2SO_4 ⟶

17) Por que a síntese do metanol, por via carboquímica, exige pressões elevadas?

18) Dê o esquema e as principais reações de fabricação do álcool etílico no Brasil. Por que essas reações são de grande interesse para os bioquímicos industriais?

19) Que são (a) álcool absoluto e (b) álcool desnaturado?

20) Como se fabrica a glicerina, no Brasil? Mencione três aplicações desse álcool.

Capítulo 12

FENÓIS

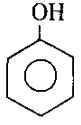
DEFINIÇÃO
NOMENCLATURA
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS
CASOS PARTICULARES
Fenol comum
Cresóis
Naftóis
Difenóis
Trifenóis
EXERCÍCIOS

FENÓIS

DEFINIÇÃO

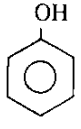
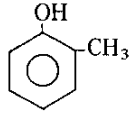
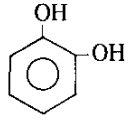
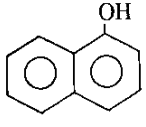
São compostos que possuem um ou mais grupos **OH** ligados *diretamente* ao anel aromático.

O fenol mais comum é, pois:



NOMENCLATURA

A *nomenclatura oficial* é idêntica aos álcoois, isto é, ou usando-se a terminação **OL** (o que praticamente não se usa, por trazer confusões) ou usando-se o prefixo **HIDROXI**. *Nomes comuns* são muito empregados para os fenóis mais importantes. Exemplos:

Exemplo	Nome oficial	Nome comum
	hidroxi – benzeno	fenol ou ácido fênico ou ácido carbólico
	1 - hidroxi – 2 - Metil – benzeno ou o - hidroxi – tolueno	o - cresol
	1, 2 - dihidroxi – benzeno ou o - dihidroxi – benzeno	catecol ou pirocatecol
	1 - hidroxi – naftaleno ou α - hidroxi – naftaleno	α - naftol

PREPARAÇÃO

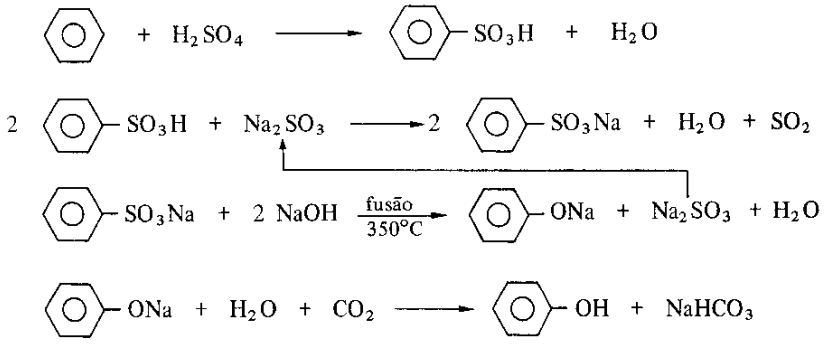
Fenóis de estruturas complicadas existem nos reinos vegetal e animal, na forma de essências, hormônios, etc.

Da destilação do alcatrão de hulha obtém-se, em escala industrial, os fenóis mais simples como, por exemplo, o fenol comum, os cresóis (orto, meta e para), os difenóis e os naftóis.

O fenol comum é preparado por:

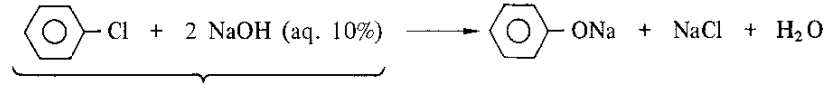
1) Fusão alcalina do benzeno - sulfonato de sódio:

A seqüência completa das reações é a seguinte:



Este é um processo industrial antigo e atualmente pouco usado para o fenol comum (a não ser em laboratório). Mas o processo pode ser adaptado para a obtenção de outros fenóis, como por exemplo, o β-naftol.

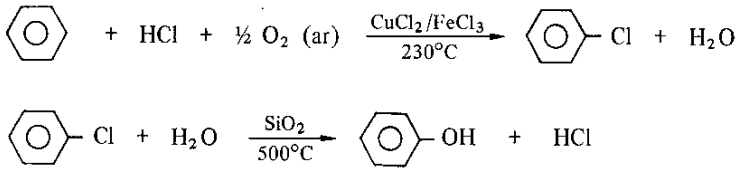
2) Hidrólise alcalina do cloro - benzeno (processo Dow)



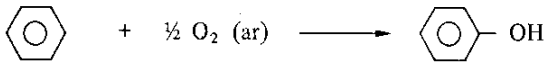
emulsão passando por tubos de ferro ou cobre a 350°C e a 170 atm.

Este é um processo industrial. O fenolato de sódio obtido é transformado em fenol, por meio de H_2O e CO_2, como no processo anterior.

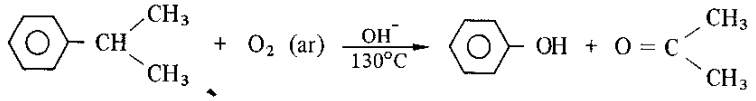
3) Hidrólise do cloro - benzeno (processo Raschig)



É um processo industrial moderno, pois constitui uma variante econômica do processo anterior, já que somando as duas reações acima temos:

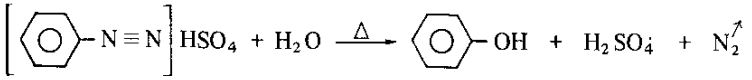


4) Oxidação do cumeno (isopropil - benzeno)



É um processo industrial moderno, decorrente da petroquímica, onde o cumeno é obtido em larga escala. Note que o processo produz *fenol* e *acetona*, dois produtos orgânicos de grande importância industrial.

5) Hidrólise de sais de diazônio



sulfato ácido de
benzeno – diazônio

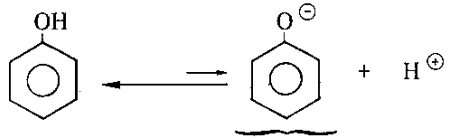
A preparação dos sais de diazônio é discutida no capítulo dos compostos nitrogenados. Este processo só é usado em laboratório ou na obtenção de fenóis mais complexos que o fenol comum.

PROPRIEDADES FÍSICAS

Os fenóis são, em geral, sólidos, pouco solúveis em água, de cheiro forte e característico. São tóxicos e têm ação cáustica sobre a pele.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

Os fenóis têm caráter ácido fraco devido a dissociação:

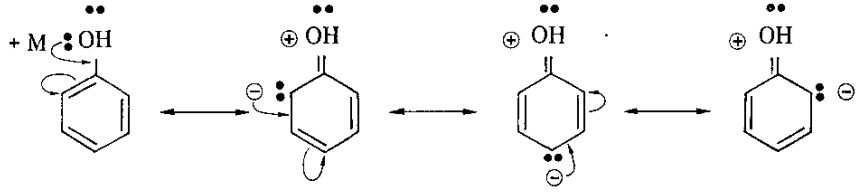


ânion fenóxi, fenato ou fenolato

(daí o fato do fenol comum ser também chamado de ácido fênico ou ácido carbólico)

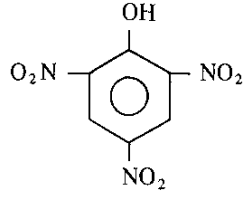
O caráter ácido dos fenóis ($K_a \cong 10^{-10}$) é mais fraco que o dos ácidos carboxílicos ($K_a \cong 10^{-5}$), porém mais forte que o da água ($K_a \cong 10^{-16}$) e que o dos álcoois ($K_a \cong 10^{-18}$).

O caráter ácido dos fenóis é explicado da seguinte maneira:



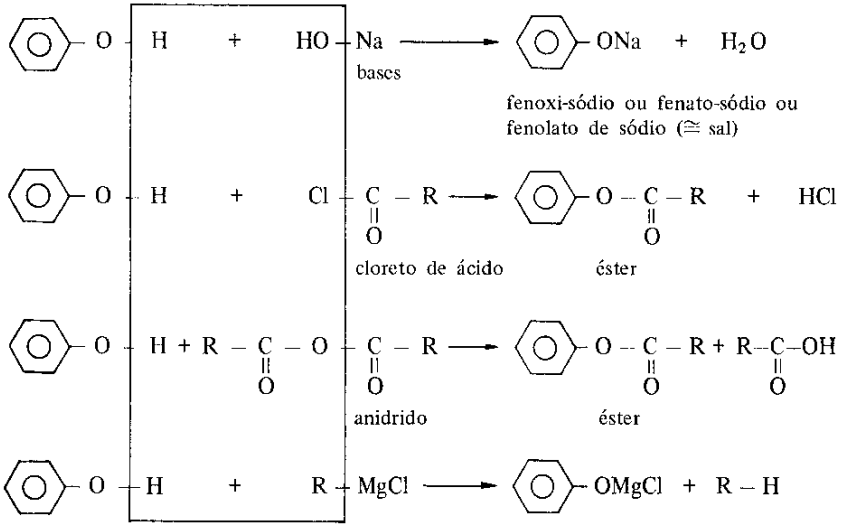
Um par eletrônico livre do grupo **OH** entra em ressonância com o anel; com isso, o oxigênio fica positivado e tende a repelir ou "soltar" o **H**; ora, saída mais fácil de um **H** significa maior caráter ácido (esta explicação é geral para todas as substâncias de *estrutura enólica*, $>C = C(OH) -$).

É interessante notar que o caráter ácido dos fenóis torna-se muito mais forte, quando existem no anel outros radicais que "ajudam a puxar" o par eletrônico do grupo **OH** para o anel (radicais de efeito -I e/ou -M). Assim, por exemplo, o 2, 4, 6 - trinitro – fenol é um ácido tão forte quanto os ácidos minerais, daí seu nome comum – *ácido pícrico*.



1) Substituições do H do grupo OH

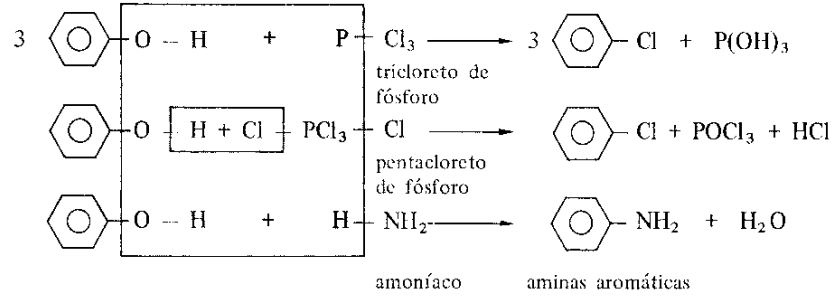
São reações que decorrem do caráter ácido, explicado acima:



(é a reação de Zerewitinoff = teste para **H** "ativos")

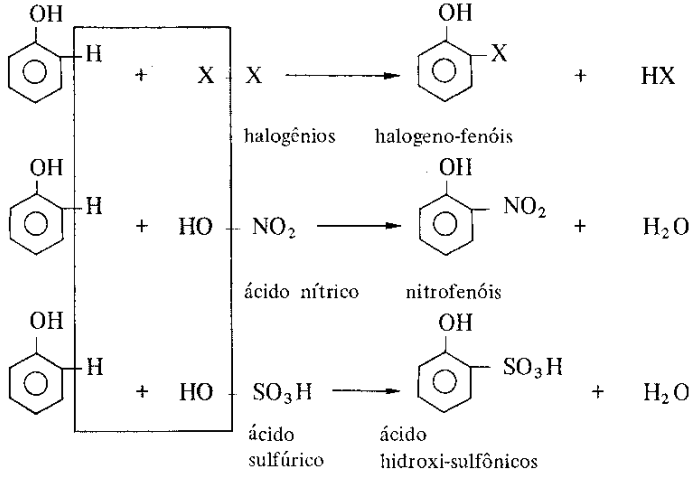
Como os fenóis são muito mais "ácidos" que os álcoois é interessante notar que os fenóis reagem com bases (1ª reação acima), enquanto os álcoois não reagem (só reagem com os próprios metais alcalinos e alcalino-terrosos). Pelo contrário, enquanto os álcoois reagem com ácidos dando ésteres, os fenóis não conseguem fazê-lo, os fenóis só reagem com cloretos de ácidos ou anidridos (2ª e 3ª reações acima).

2) Substituições do OH

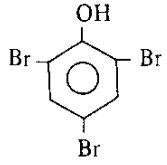


Estas reações são difíceis. A 1ª e a 2ª ocorrem com PX_3 e PX_5, mas não com HX como acontece com os álcoois. A última reação só ocorre em pressões e temperaturas elevadas e mesmo assim só dá rendimentos compensadores com fenóis mais complicados, como polifenóis, naftóis, etc.

3) Substituições no anel aromático

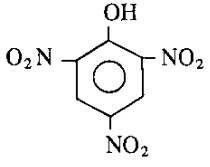


Notem que essas são as mesmas reações de "substituição aromática", já vistas nos hidrocarbonetos aromáticos. Aqui, entretanto, as reações são muito mais fáceis, pois o grupo **OH**, já presente no anel, é *ativante* (além de *orto-para-dirigente*); isto possibilita inclusive uma *di* ou mesmo *tri* substituição. Por exemplo: enquanto o benzeno só reage com bromo em presença de catalisador (ferro), o fenol reage até mesmo com "água de bromo" dando facilmente o tri-substituído (*orto* e *para*).



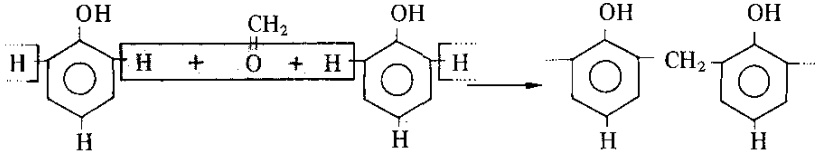
2, 4, 6 - tribromo – fenol

Enquanto o benzeno só reage com HNO_3 concentrado, em presença de H_2SO_4 concentrado, o fenol reage com HNO_3 diluído dando:



2, 4, 6 - trinitro – fenol ou
ácido pícrico

Outro exemplo importante da grande reatividade do anel aromático dos fenóis nos é dado pelas reações de condensação dos fenóis com aldeídos, dando resinas fenólicas:

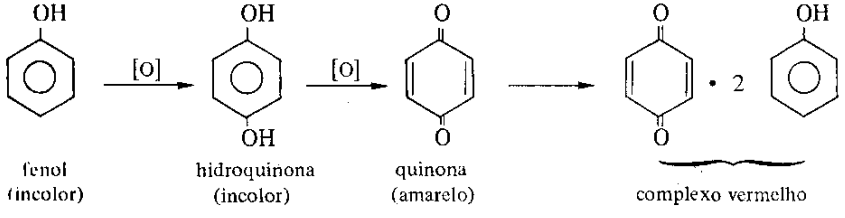


fenol formaldeído fenol

A reação prossegue, não só com os **H** da posição *orto*, mas também com os **H** da posição *para* dando uma macromolécula tridimensional que constitui a resina fenol-formaldeído, de grande importância comercial, e conhecida pelo nome de *baquelite*.

4) Reações de oxidação

Os fenóis são facilmente oxidados, pelo próprio oxigênio do ar e mesmo em temperatura ambiente. As reações são complicadas e produzem misturas complexas; por exemplo:

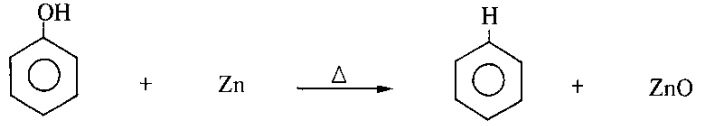


fenol (incolor) hidroquinona (incolor) quinona (amarelo) complexo vermelho

É por isso que o fenol comum vai "avermelhando" com o tempo.

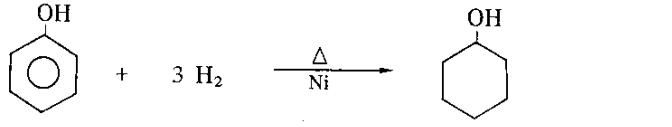
5) Reações de redução

a) *Podemos reduzir o grupo* **OH** (a redução do **OH** dos fenóis é mais fácil que dos álcoois):



fenol hidrocarboneto (benzeno)

b) *Podemos reduzir o próprio anel*:



fenol álcool cíclico (ciclohexanol)

6) Reações com o cloreto férrico

O $FeCl_3$ produz cores variadas (marron, alaranjado, vermelho, púrpura, verde, etc) com os fenóis (e enóis em geral); isto constitui um importante teste analítico de reconhecimento dos fenóis. Por exemplo:

fenol comum ⟶ cor púrpura
β - naftol ⟶ cor verde

CASOS PARTICULARES

FENOL COMUM

O fenol comum (ácido fênico ou ácido carbólico) é um sólido (pf = 41°C; pe = 182°C), cristalino, incolor, tóxico, corrosivo e ligeiramente solúvel em água.

É obtido na destilação do alcatrão de hulha, mas atualmente mais de 90% da produção mundial é feita pelos processos sintéticos já mencionados (processos Dow, Raschig e oxidação do cumeno).

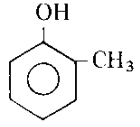
O fenol comum é usado:

– como desinfetante e germicida
– na fabricação de baquelite
– na fabricação de fenolftaleína (indicador e laxante)

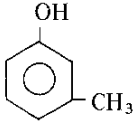
na produção de corantes sintéticos

na produção de ácido pícrico e seus derivados
picrato de amônio (explosivo)
picrato de butesina (medicamento contra queimaduras)

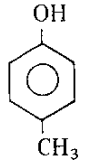
CRESÓIS



orto - cresol
sólido incolor
pf 30°C; pe = 191°C



meta - cresol
líquido incolor
pf = 11°C; pe = 202°C



para - cresol
sólido incolor
pf = 34°C; pe = 202°C

São também tóxicos e pouco solúveis em água.

Os três aparecem misturados na fração denominada "cresol", que é obtida pela destilação do alcatrão de hulha; daí eles podem ser separados por ulterior redestilação. O para-cresol é ainda produzido pelo método de fusão alcalina, já mencionado.

Os cresóis são usados:

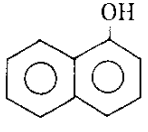
como desinfetantes e germicidas (menos tóxicos que o fenol comum)

na fabricação de corantes, explosivos, perfumes, etc

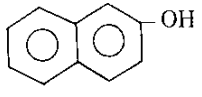
na conservação da madeira (ex.: dormentes de estradas de ferro)

na fabricação de "creolina" e "lisol" – que são misturas de cresóis neutralisados por NaOH (portanto, cresolatos de sódio) e/ou sabões

NAFTÓIS



1 - hidroxi – naftaleno
ou α - naftol
sólido amarelado
pf = 94°C; pe = 288°C



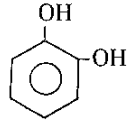
2 - hidroxi – naftaleno
ou β - naftol
sólido incolor
pf = 122°C; pe = 295°C

São tóxicos e pouco solúveis mesmo em água quente.

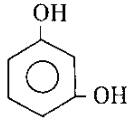
São sub-produtos da destilação do alcatrão da hulha e podem ser obtidos pelo processo de fusão alcalina, já visto.

São usados na produção de corantes e outros compostos orgânicos.

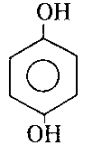
DIFENÓIS



(piro) catecol ou
(piro) catequina
sólido incolor
pf = 105°; pe = 245°C



resorcinol ou
resorcina
sólido incolor
pf = 110°C; pe = 280°C



hidroquinona ou
hidroquinol
sólido incolor
pf = 170°C; pe = 285°C

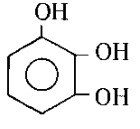
São tóxicos e mais solúveis em água do que o fenol comum, devido à presença das duas hidroxilas.

São obtidos em geral pelo processo de fusão alcalina.

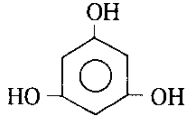
Os difenóis são usados como antissépticos, na fabricação de corantes e medicamentos. Em particular, a hidroquinona é importantíssima na fabricação de reveladores fotográficos e como anti-oxidante.

TRIFENÓIS

Os mais importantes são:



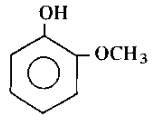
pirogalol ou
ácido pirogálico
(redutor e revelador
fotográfico)

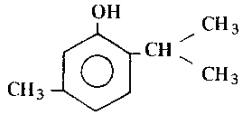


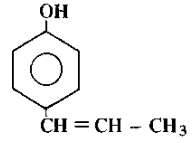
fluoroglucinol ou
fluoroglucina
(usado na fabricação de medicamentos
e como reagente analítico

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Dê nomes aos seguintes compostos:

a)  ;

b) 

c) 

2) Escreva as equações da preparação do β - naftol, pelo método da fusão alcalina.

3) No processo Raschig, partindo-se de uma tonelada de benzeno e admitindo um rendimento de 10% para cada etapa da reação, qual será a quantidade obtida de fenol? (H = 1; C = 12; O = 16)

4) Considerando as seguintes constantes de dissociação ácida

fenol comum —— $K_a = 1{,}0 \times 10^{-10}$

o - nitro - fenol —— $K_a = 6{,}2 \times 10^{-8}$

2, 4 - dinitro - fenol – $K_a = 1{,}0 \times 10^{-4}$

Pergunta-se em que sentido aumenta o caráter ácido e por que?

5) Como podemos diferenciar, quimicamente, um cresol do álcool benzílico, que são isômeros entre si?

6) Os fenóis sofrem esterificação direta com os ácidos carboxílicos, à semelhança com os álcoois? Por que?

7) Equacione as reações do p-cresol com:

a) hidróxido de sódio;
b) cloreto de acetila;
c) tricloreto de fósforo.

Dê os nomes dos produtos orgânicos formados.

8) Como ocorre, sucessivamente, a mono, di e trinitração do fenol?

9) Complete as seguintes equações:

a) hidroquinona + zinco (aquecimento) →
b) α - naftol + brometo de etil–magnésio →
c) fenol + água de bromo em excesso →

10) Escreva a fórmula estrutural da baquelite.

11) O fenol sofre, com mais facilidade, reações de oxidação ou de redução? Justifique.

12) Como se pode transformar:

a) clorobenzeno em 2, 4 - dinitrofenol
b) p-cresol em 4 - metil - ciclohexanona
c) tolueno em p-cresol

13) Mencione três usos importantes do fenol comum.

14) Que é "creolina"?

15) Qual a principal aplicação da hidroquinona?

Capítulo 13

ÉTERES

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÕES
NOMENCLATURA
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS
ÉTER ETÍLICO
EXERCÍCIOS

ÉTERES

DEFINIÇÃO

Éteres são compostos que apresentam um átomo de oxigênio diretamente ligado a dois radicais orgânicos.

Exemplo:

$$C_2H_5 - O - C_2H_5$$

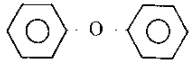
Ao menos estruturalmente, podemos considerar os éteres como "óxidos orgânicos".

CLASSIFICAÇÕES

éteres simétricos:	R – O – R	onde	R = R
éteres assimétricos:	R – O – R'	onde	R ≠ R'
éteres alifáticos:	R – O – R	onde	R = alifático (ou alicíclico)
éteres aromáticos:	Ar – O – Ar	onde	Ar = aromático
éteres mistos:	Ar – O – R		

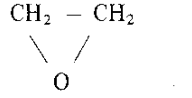
NOMENCLATURAS

A nomenclatura oficial é caracterizada pela palavra **OXI** inserida entre os dois radicais. A nomenclatura usual procura lembrar os álcoois que deram origem ao éter em questão. Exemplos:

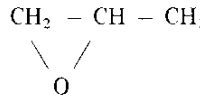
éter	nomenclatura oficial	nomenclatura usual
$CH_3 - O - C_2H_5$	metóxi – etano	éter metil – etílico
$C_2H_5 - O - C_2H_5$	etóxi – etano	éter (di) etílico ou éter comum
$CH_3 - O -$	metóxi – benzeno (ou fenoxi – metano)	éter metil – fenílico
	fenóxi – benzeno	éter (di) fenílico

OBSERVAÇÃO:

Existem éteres cíclicos que serão estudados no capítulo dos **heterocíclicos**. Em particular, quando o oxigênio está ligado a dois carbonos vizinhos, temos os chamados "óxidos" ou "epóxi – compostos", como por exemplo:



óxido de etileno ou epóxi – etano



óxido de propileno ou 1, 2 - epóxi – propano

Estes compostos têm propriedades totalmente diferentes dos éteres comuns.

PREPARAÇÃO

1) Desidratação de álcoois *(ou fenóis)*

$$\underset{\text{álcool comum}}{2\ C_2H_5OH} \longrightarrow \underset{\text{éter comum}}{C_2H_5 - O - C_2H_5} + H_2O$$

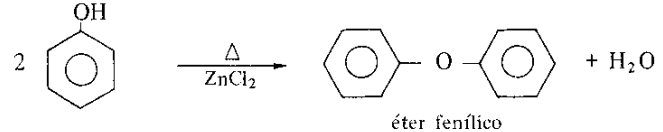
Esta reação é feita:

- ou em *fase líquida*, a 135°C, usando-se como catalisador H_2SO_4 concentrado (ou outros "ácidos de Lewis", como BF_3). Seu mecanismo já foi comentado quando tratamos dos álcoois.
- ou em *fase gasosa*, a 240/260°C, usando-se como catalisador Al_2O_3.

A reação só é usada para a obtenção de éteres simétricos.

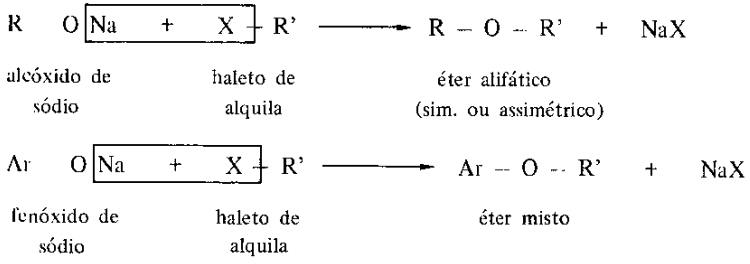
Em temperaturas mais elevadas e com álcoois mais complicados (especialmente secundários e terciários) aumenta a formação de olefinas.

Como exemplo de formação de éter aromático temos:



éter fenílico

2) Síntese de Williamson


R O Na + X R'
R – O – R' + NaX
alcóxido de sódio
haleto de alquila
éter alifático (sim. ou assimétrico)
Ar O Na + X R'
Ar – O – R' + NaX
fenóxido de sódio
haleto de alquila
éter misto

A reação dá bom rendimento, exceto:

com Ar – X, pois os haletos aromáticos são pouco reativos.

com R – X secundários e principalmente terciários, que produzem olefinas, provocado pelo caráter básico forte do RONa (ou ArONa).

3) Reação de haletos com óxido de prata

$$2\ RX + Ag_2O \longrightarrow R - O - R + 2\ AgX$$

4) Reação de fenóis com diazo – metano

$$Ar - OH + CH_2N_2 \longrightarrow Ar - O - CH_3 + N_2\uparrow$$

O diazo – metano só reage com **H** "ácidos" e produz especificamente éteres aril – metílicos.

PROPRIEDADES FÍSICAS

Os éteres são substâncias muito mais voláteis que seus correspondentes álcoois isômeros; assim, por exemplo, o éter dimetílico é um gás (pe = -24°C) enquanto seu isômero, o álcool comum é um líquido (pe = 78°C). Isto ocorre porque as moléculas de um éter não podem se associar, por meio de "pontes de hidrogênio", como acontece com os álcoois.

O éter metil – etílico é ainda um gás (pe = 8°C). Do éter dietílico (ou éter comum) em diante, os éteres são líquidos incolores, de cheiro agradável, pouco solúveis (e menos densos) que a água. Somente éteres de massa molecular elevada é que são sólidos.

Os éteres líquidos comuns têm constantes dielétricas baixas, servindo então como "solventes apolares". O éter comum, por exemplo, é um bom solvente para quase todas as substâncias orgânicas, exceto as fortemente iônicas e as polihidroxilas (ex.: açúcares); enfim o éter é um solvente do "tipo oposto" da água.

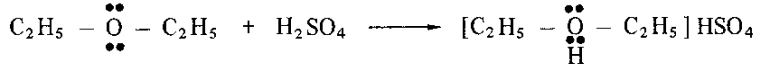
PROPRIEDADES QUÍMICAS

Os éteres são pouco reativos. Esta é outra razão para usá-los como "solventes inertes" em muitas reações orgânicas. No entanto, é bom não esquecer que os éteres são altamente inflamáveis; por isso, só devemos trabalhar com uma solução etérica na ausência de qualquer chama, cigarro aceso e até mesmo resistência elétrica exposta (o éter comum é um dos maiores causadores de acidentes em laboratórios de Química Orgânica).

Dentre as propriedades químicas dos éteres devemos citar:

1) Caráter básico

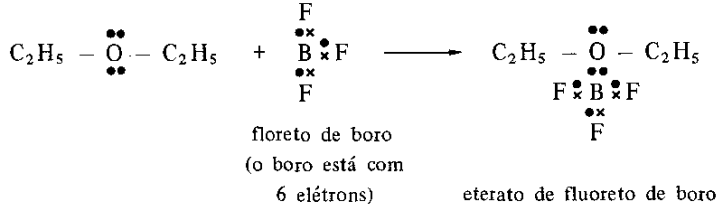
Os éteres comportam-se como "bases de Lewis", pois o oxigênio dispõe de dois pares isolados de elétrons. Por este motivo, os éteres reagem com ácidos dando os correspondentes "sais de oxônio":



sulfato ácido de dietil oxônio

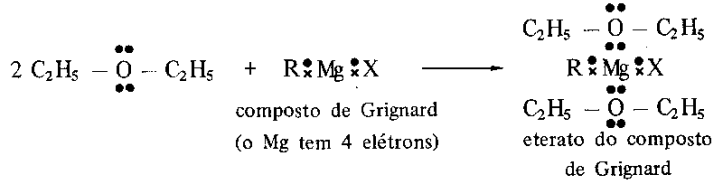
Por isso os éteres são solúveis em H_2SO_4 concentrado a frio (a quente há ruptura do éter). Este comportamento permite diferenciar, na prática, os éteres dos hidrocarbonetos e dos haletos orgânicos.

Ainda devido ao seu caráter básico, os éteres reagem com os "ácidos de Lewis" dando complexos denominados "eteratos":



floreto de boro (o boro está com 6 elétrons)

eterato de fluoreto de boro



composto de Grignard (o Mg tem 4 elétrons)

eterato do composto de Grignard

Por isso, os compostos de Grignard são sempre preparados e usados em solução etérica.

2) Cisão por ácidos

A molécula de um éter é rompida quando aquecida com H_2SO_4, ácidos halogenídricos (a reatividade é HI > HBr > HCl) e até mesmo com certos "ácidos de Lewis" como o $AlCl_3$:

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 + HI \longrightarrow C_2H_5OH + C_2H_5I$$
$$C_2H_5OH \xrightarrow{+\ HI} C_2H_5I + H_2O$$

Esta reação é usada como método analítico de dosagem de grupos metoxila, $O - CH_3$ (método de Zeisel):

$$R - O - CH_3 + HI \longrightarrow R - OH + CH_3I\uparrow$$

o CH_3I é volátil, reage facilmente com $AgNO_3$ dando o AgI que é dosado gravimetricamente.

3) Reação com halogênios

Apesar de pouco reativos, os éteres são, sem dúvida, mais reativos que os alcanos. Assim, por exemplo, o éter comum pode ser clorado a frio e em ausência de luz, coisa que não acontece com um alcano.

$$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - O - CH_2 - CH_3 + HCl$$

4) Oxidação

Os éteres (especialmente o éter etílico) são oxidados, lentamente, pelo oxigênio do ar, dando origem a peróxidos de estruturas complexas; o mais simples seria:

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 + \tfrac{1}{2}\,O_2\ (ar) \longrightarrow C_2H_5 - O - O - C_2H_5$$

Esses peróxidos são altamente explosivos. Daí o perigo ao se destilar um "éter velho" até o fim; os peróxidos, menos voláteis que os éteres, ficam para o fim da destilação e quando sua concentração atinge certo ponto, ocorre a explosão. Assim sendo, devemos "destruir" os peróxidos acumulados num "éter velho", com o uso de redutores, como por exemplo, sulfato ferroso, zinco em meio alcalino, etc.

ÉTER ETÍLICO

O éter etílico (ou éter dietílico ou éter comum ou éter sulfúrico) é um líquido incolor, muito volátil (pe = 35°C), de cheiro agradável, pouco solúvel na água mas solúvel nos solventes orgânicos usuais.

Ele é normalmente preparado por desidratação do álcool comum, a 135°/140°C, em presença de H_2SO_4 concentrado – daí seu nome "éter sulfúrico".

O éter comum é usado:

- como anestésico
- como solvente em laboratório e na indústria (solvente para celulóide, pólvora sem fumaça, colódio, etc)
- na extração de óleos, gorduras, essências, etc, de suas fontes naturais.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Escreva as fórmulas estruturais e dê os nomes oficiais e comuns dos seis éteres isômeros, que obedecem a fórmula geral $C_5H_{12}O$.

2) Explique porque o processo de desidratação de álcoois não dá bom rendimento na preparação do éter etil – propílico.

3) Como podemos obter:

   a) metóxi – propano a partir de propanol - 1
   b) 2 - metóxi – butano a partir de butanol - 1
   c) éter dimetílico a partir de brometo de metila

4) Qual é o melhor processo para se obter éteres metil – arílicos?

5) O éter comum é insolúvel em água, mas solúvel em ácido clorídrico concentrado. Por que?

6) Quais as reações do éter etílico com:

   a) água;
   b) ácido iodídrico;
   c) sódio;
   d) cloro;
   e) cloreto de alumínio

7) Como podemos distinguir, por meio de reações químicas:

   a) éter dibutílico de octano
   b) éter dietílico de butanol - 1 (que são isômeros)

8) O que acontece com o éter comum, com o tempo?

Capítulo 14

ALDEÍDOS E CETONAS

DEFINIÇÕES
NOMENCLATURAS
PREPARAÇÃO
- **Métodos gerais**
- **Preparação de aldeídos**
- **Preparação de cetonas**

PROPRIEDADES FÍSICAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS
CASOS PARTICULARES
- **Aldeído fórmico**
- **Aldeído acético**
- **Acetona**

EXERCÍCIOS

ALDEÍDOS E CETONAS

DEFINIÇÕES

Aldeídos e cetonas são compostos orgânicos que apresentam, na molécula o radical funcional $\geq C = O$, denominado *carbonila.*

Nos *aldeídos* uma das valências do carbono é preenchida *obrigatoriamente pelo hidrogênio* e a outra por um radical alquila ou arila. Temos então as fórmulas gerais $R - C(=O)-H$ ou $Ar - C(=O)-H$, que podem ser abreviadas para RCHO ou ArCHO (não devemos escrever RCOH ou ArCOH para evitar confusão com os álcoois). Notem porém que o aldeído mais simples é o $H - C(=O)-H$.

Nas cetonas as duas valências do carbono são preenchidas por radicais alquila ou arila. Temos então as fórmulas gerais

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R' \text{ (cetona alifática)}, \qquad Ar - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - Ar' \text{ (cetona aromática)} \quad \text{ou}$$

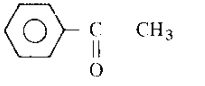
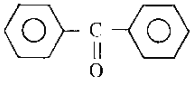
$$Ar - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R \quad \text{(cetona mista)}$$

NOMENCLATURAS

A nomenclatura oficial dos aldeídos é feita com a terminação **AL** e o carbono do grupo –CHO recebe o número 1. A nomenclatura vulgar é derivada do ácido que o aldeído produzirá por oxidação.

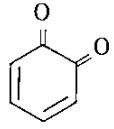
Aldeído	Nome oficial	Nome vulgar
$H - C(=O)-H$	metanal	aldeído fórmico ou formaldeído
$CH_3 - C(=O)-H$	etanal	aldeído acético ou acetaldeído
$CH_2 = CH - C(=O)-H$	propenal	aldeído acrílico ou acroleína
$CH_3^{5} - CH(CH_3)^{4} - CH_2^{3} - CH(CH_3)^{2} - C(=O)^{1}-H$	2, 4 - dimetil – pentanal	———
$C_6H_5 - C(=O)-H$	———	aldeído benzóico ou benzaldeído

A nomenclatura oficial das cetonas é feita com a terminação **ONA**. A nomenclatura vulgar é formada pelos nomes dos dois radicais que estão ligados à carbonila e mais a palavra *cetona*.

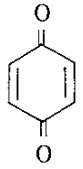
Cetona	Nome oficial	Nome vulgar
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-CH_3$	propanona	dimetil - cetona ou acetona (cetona comum)
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$	pentanona - 2	metil – propil – cetona
	———	metil – fenil – cetona ou acetofenona
	———	difenil – cetona ou benzofenona

OBSERVAÇÃO:

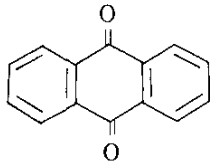
Existe um grupo de dicetonas cíclicas muito importantes que é o das chamadas **QUINONAS.**



o - benzoquinona



p - benzoquinona (quinona comum)



antraquinona (importante na fabricação de corantes)

PREPARAÇÃO

Métodos Gerais para Aldeídos e Cetonas

1) Oxidação (ou dehidrogenação) de álcoois

$$R-CH_2OH \xrightarrow{[O]} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

álcoois primários — aldeídos — ácidos

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHOH \xrightarrow{[O]} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=O \xrightarrow{[O]} \text{nada ou quebra da cadeia}$$

álcoois secundários — cetonas

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!COH \xrightarrow{[O]} \text{nada ou quebra da cadeia}$$

álcoois terciários

A oxidação é executada pelos agentes oxidantes comuns ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, etc) em meio ácido. Os aldeídos são rapidamente oxidados a ácidos, de modo que a primeira reação só pode ser aplicada aos aldeídos voláteis, que possam ser retirados rapidamente do meio de reação.

Os aldeídos e cetonas podem também ser obtidos por dehidrogenação dos álcoois correspondentes:

$$R-CH_2OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} R-CHO + H_2$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHOH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=O + H_2$$

2) Aquecimento de sais de cálcio (ou de bário) de ácidos carboxílicos (método de Píria)

$$\begin{matrix} R-COO \\ R'-COO \end{matrix}\!\!>\!Ca \xrightarrow{\Delta} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=O + CaCO_3$$

cetona

Se um dos **R** for o **H** teremos um aldeído.

Este método é interessante para a obtenção de cetonas cíclicas:

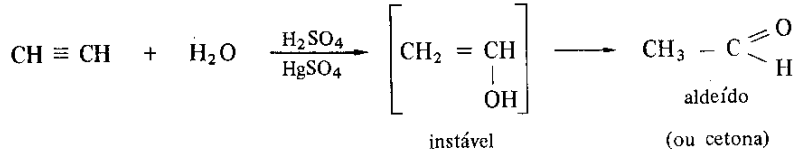
$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-COO \\ | \\ CH_2-CH_2-COO \end{matrix}\!\!>\!Ca \xrightarrow{\Delta} \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C=O + CaCO_3$$

adipato de cálcio — ciclopentanona

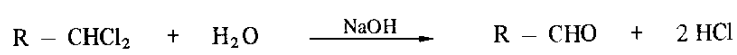
Uma variante deste processo parte dos próprios ácidos carboxílicos:

$$2\ CH_3-COOH \xrightarrow[300^\circ C]{MnO \text{ ou } ThO_2} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2 + H_2O$$

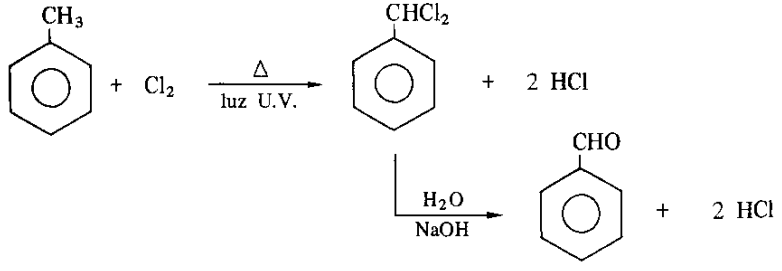
3) Hidratação de alcinos



4) Hidrólise de dihaletos geminados



Este processo, de um modo geral, não é muito empregado, primeiro devido a dificuldade de se obter o dihaleto inicial, segundo porque a reação dá produtos secundários (acetilenos e dienos). No entanto a reação é útil na obtenção do benzaldeído:

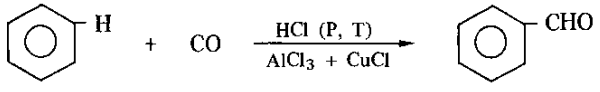


PREPARAÇÃO DE ALDEÍDOS

Especificamente, os aldeídos podem ser preparados pela redução de cloretos de ácidos (reação de Rosenmund).

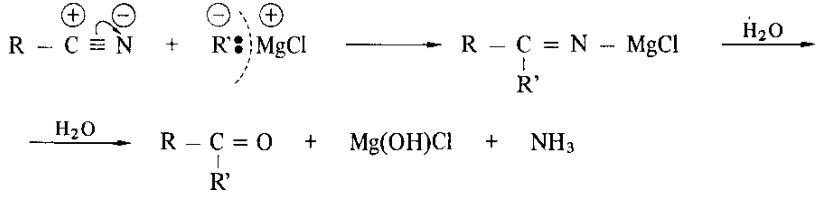
Nesta reação usa-se um catalisador especial – *paládio "envenenado" por* $BaSO_4$ – o $BaSO_4$ "reduz" a ação catalítica do paládio, evitando que o aldeído formado venha ser, posteriormente, reduzido a álcool.

Uma variante desta reação é usada para aldeídos aromáticos (reação de Gattermann - Koch):



PREPARAÇÃO DE CETONAS

1) Reação de nitrilas com compostos de Grignard

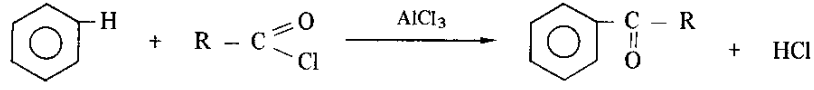


É um método interessante para obter cetonas de cadeias (R) longas, pois as nitrilas correspondentes (R – C ≡ N) são obtidas a partir de ácidos graxos (ácidos naturais de cadeias longas).

2) Reação de cloretos de ácidos com compostos orgânicos de cádmio

Notem que o reagente R'CdCl é semelhante a um composto de Grignard (R'MgCl). O composto de cádmio é, contudo, menos reativo que o de Grignard, que acabaria reagindo com a cetona e produzindo álcoois terciários.

3) Reação de Friedel-Crafts (para cetonas aromáticas)



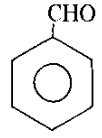
PROPRIEDADES FÍSICAS

O formaldeído e o acetaldeído são gases; os aldeídos seguintes e as cetonas mais simples são líquidos; somente os aldeídos e cetonas de massa molecular elevadas são sólidos.

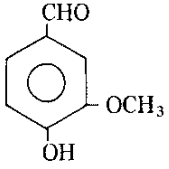
Os aldeídos e cetonas mais simples são solúveis em água; depois a solubilidade diminui, de modo que os termos superiores são insolúveis (de um modo geral, a solubilidade é sempre menor que a dos álcoois correspondentes).

Comparando-se com os aldeídos isômeros, as cetonas têm ponto de ebulição mais elevados e são mais solúveis em água, pois suas moléculas são mais polares que a dos aldeídos.

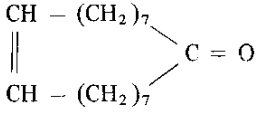
O formaldeído e o acetaldeído tem cheiro forte e desagradável. A acetona comum tem cheiro agradável. Mas, a medida que a molécula aumenta, tanto os aldeídos como as cetonas passam a ter cheiros agradáveis. Vários aldeídos e cetonas de moléculas grandes são encontrados em flores e óleos essenciais (no limão, laranja, etc); outros são sintetizados pela indústria de perfumaria:



benzaldeído (essência de amêndoas amargas)



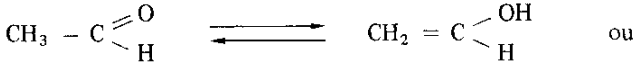
vanilina



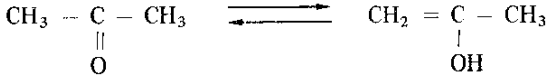
civetona

PROPRIEDADES QUÍMICAS

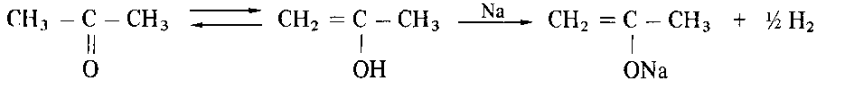
Antes de mencionarmos as principais reações dos aldeídos e cetonas, devemos assinalar que esses compostos apresentam o fenômeno de **tautomeria**, ou seja uma isomeria onde os isômeros se encontram em equilíbrio dinâmico:



forma aldeídica (predominante) ⇌ forma enólica — ou



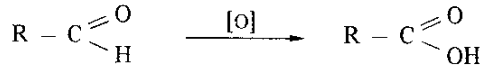
A forma enólica reage com sódio metálico:



o sódio desloca o equilíbrio

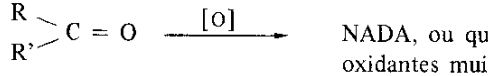
Os aldeídos e as cetonas são bastante reativos. Os aldeídos são, em geral, mais reativos do que as cetonas, especialmente nas reações de oxidação. De um modo geral, os aldeídos e cetonas alifáticos são mais reativos do que os correspondentes aromáticos, onde a carbonila está ligada ao anel aromático (pois neste caso a carbonila entra em ressonância com o anel).

1) Reações de oxidação



aldeídos — ácidos

Esta oxidação é muito fácil (pode ser provocada até pelos oxidantes mais brandos), por isso dizemos que os *aldeídos são redutores.*

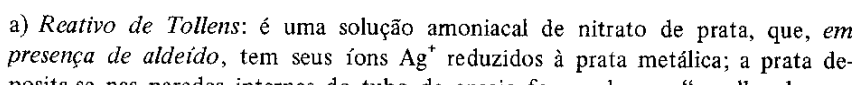


NADA, ou quebra da cadeia por oxidantes muito fortes

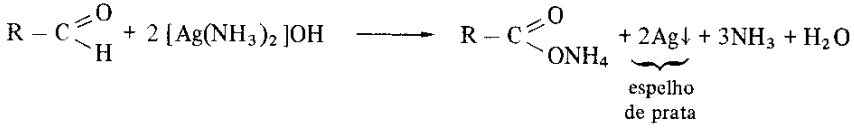
Por isso dizemos que as *cetonas não são redutoras.*

Esta diferença de comportamento nos oferece vários processos analíticos para se diferenciar aldeídos de cetonas:

a) *Reativo de Tollens*: é uma solução amoniacal de nitrato de prata, que, *em presença de aldeído*, tem seus íons Ag^+ reduzidos à prata metálica; a prata deposita-se nas paredes internas do tubo de ensaio formando um "espelho de prata"; *as cetonas não dão esta reação*:



hidróxido de diamin - prata



espelho de prata

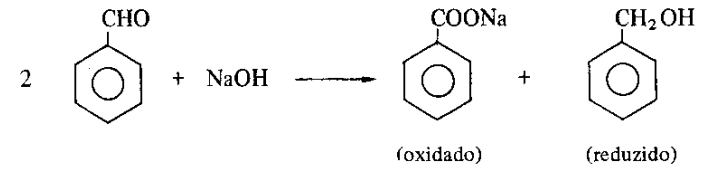
b) *Reativo de Fehling (ou licor de Fehling)*: é preparado, no instante da reação, misturando-se duas soluções aquosas:

- uma de sulfato de cobre II
- outra de NaOH e tartarato duplo de sódio e potássio (sal de Seignette), cuja função é complexar o Cu^{++}, evitando a precipitação do $Cu(OH)_2$:

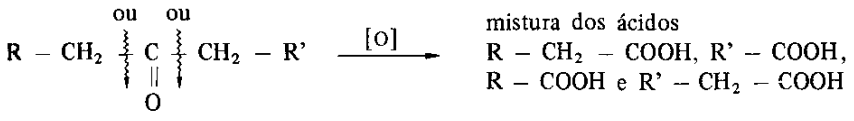
complexo azul — precipitado de cor vermelho-tijolo

As cetonas também não provocam esta reação.

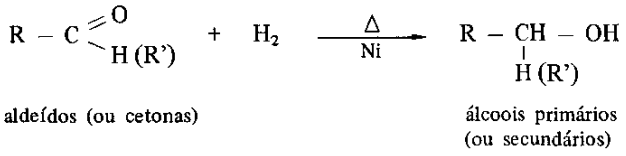
Um caso interessante de oxidação de aldeídos é a *auto-oxi-redução* do benzaldeído em meio básico (reação de Cannizzaro):



Como dissemos, anteriormente, as cetonas não são redutoras, mas podem ser oxidadas (à força), por oxidantes enérgicos ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, etc), havendo então ruptura da cadeia:

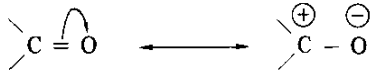


2) Reações de redução:

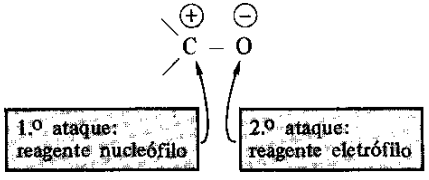


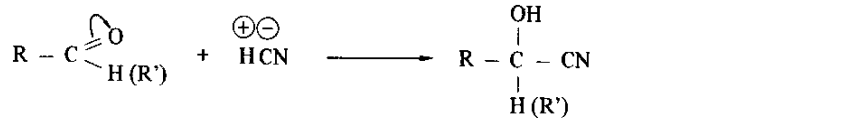
3) Reações de adição à carbonila

A carbonila é muito reativa devido sua forte polarização, decorrente da ressonância:

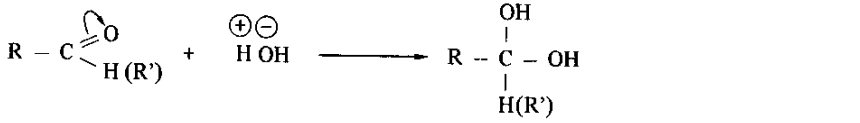


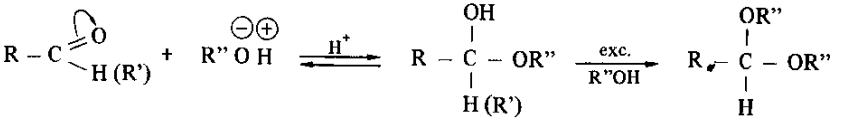
Várias substâncias podem então se adicionar à carbonila, segundo o esquema de ataque nucleófilo ao carbono:

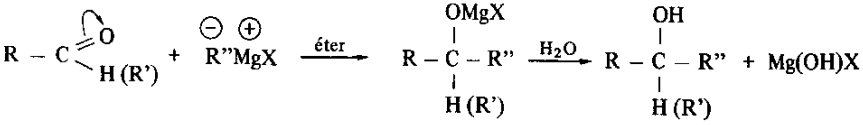



$R - C(=O) - H(R')$
+ HCN
$R - C(OH) - CN$
$H(R')$
aldeídos
(ou cetonas)
ácido
cianídrico
aldocianidrinas (ou cetocianidrinas) importantes na obtenção de α - hidroxi – ácidos, por hidrólise do –CN a –COOH

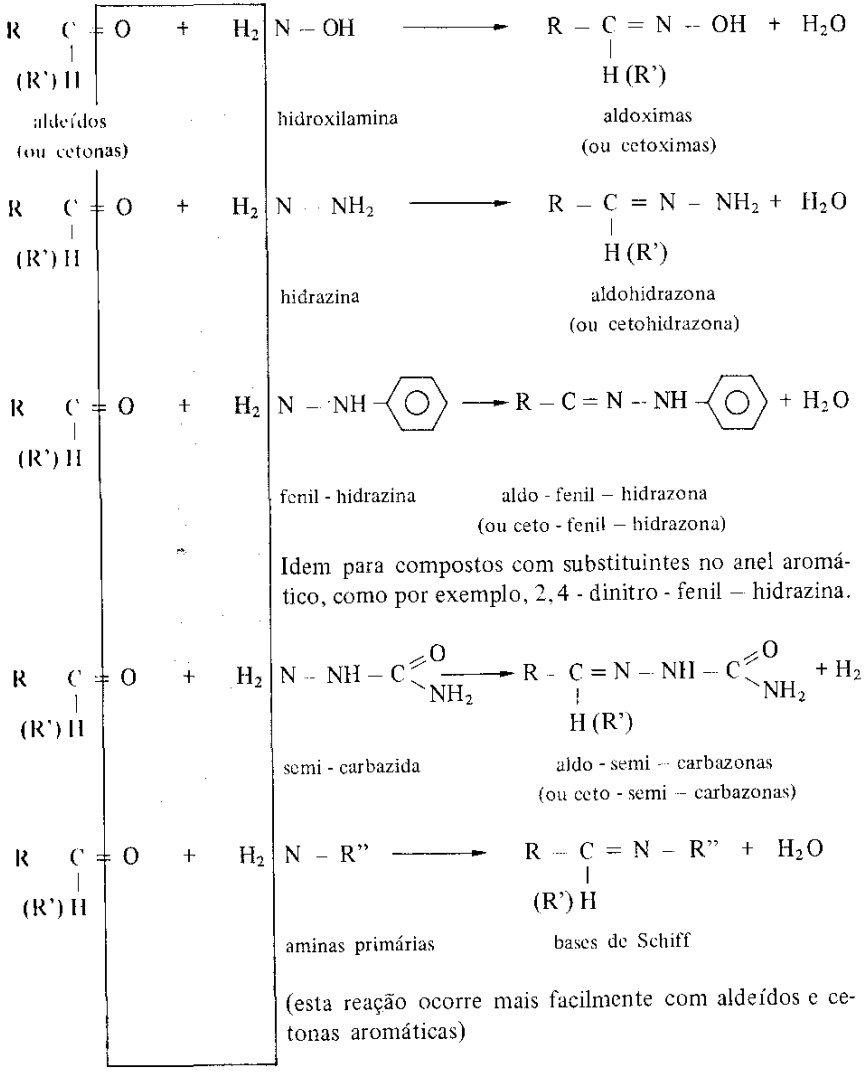
$R - C(=O) - H(R')$
+ $NaHSO_3$
$R - C(OH) - SO_3Na$
$H(R')$
(reação de Bertagnini)
aldeídos
(ou cetonas)
bissulfito
de sódio
1 - hidroxi – alquil – sulfonato de sódio (composto bissulfítico); são precipitados cristalinos que servem para a identificação de aldeídos (e cetonas)


$R - C(=O) - H(R')$
+ HOH
$R - C(OH) - H(R')$
aldeídos
(ou cetonas)
água
diálcool geminado (instável) a não ser em casos especiais como o hidrato de cloral
$CCl_3 - C(OH) - H$

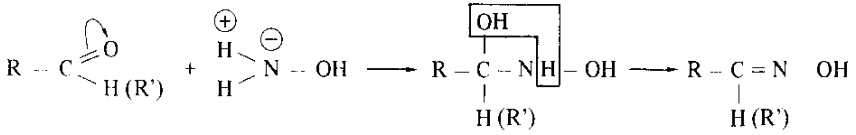




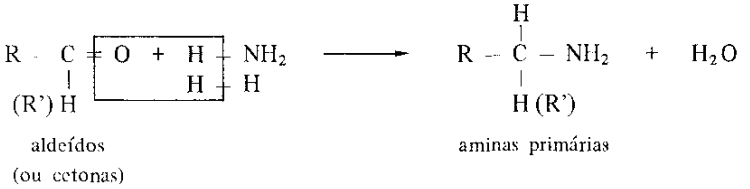
4) Reações de eliminação do oxigênio da carbonila


aldeídos (ou cetonas)
hidroxilamina
aldoximas (ou cetoximas)
hidrazina
aldohidrazona (ou cetohidrazona)
fenil - hidrazina
aldo - fenil – hidrazona (ou ceto - fenil – hidrazona)
Idem para compostos com substituintes no anel aromático, como por exemplo, 2,4 - dinitro - fenil – hidrazina.
semi - carbazida
aldo - semi – carbazonas (ou ceto - semi – carbazonas)
aminas primárias
bases de Schiff
(esta reação ocorre mais facilmente com aldeídos e cetonas aromáticas)

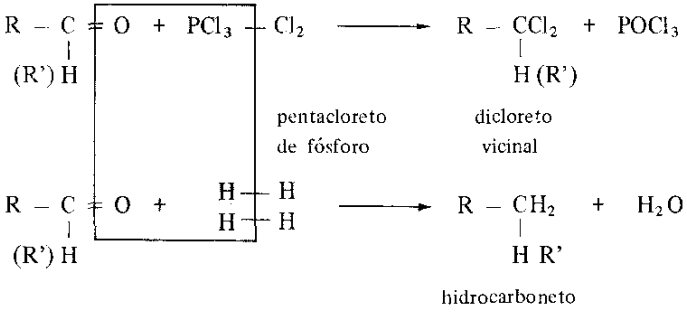
Estas cinco reações são do mesmo tipo e seguem, na realidade, um mecanismo mais complicado; há inicialmente uma *adição nucleófila* (como aconteceu nas reações do item 3) do composto nitrogenado ao aldeído (ou cetona) e posteriormente ocorre *eliminação de água*; por exemplo, a reação com a hidroxilamina é:



Notem também que os reagentes acima mencionados são, em última análise, derivados do amoníaco; talvez por isso, vamos encontrar reações dos aldeídos (ou cetonas) com o amoníaco e hidrogênio, em presença de catalisadores:



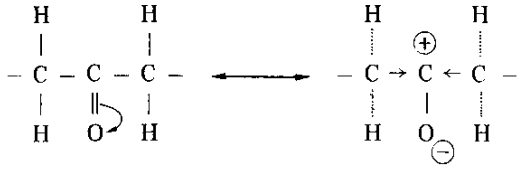
Outras reações que "eliminam" o oxigênio da carbonila são:



Esta última reação constitui a redução completa do aldeído (ou cetona) e pode ser realizada por vários redutores, como por exemplo amálgama de zinco e ácido clorídrico (redução de Clemmensen).

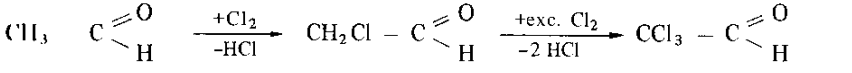
5) Reações de substituição dos hidrogênios em posição α com relação à carbonila

Devido à sua capacidade em atrair elétrons, a carbonila diminui a densidade eletrônica dos carbonos vizinhos; com isto, os hidrogênios da posição α "soltam-se" mais facilmente, isto é, são mais reativos (ou têm caráter "mais ácido") que os hidrogênios normais de uma cadeia carbônica:

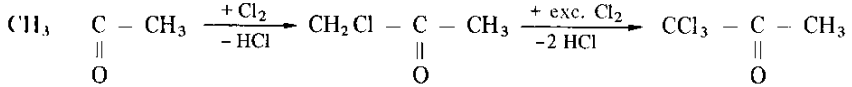


Há dois exemplos importantes da reatividade dos hidrogênios em α:

a) Substituição por halogênios

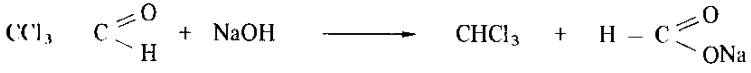


aldeído acético — aldeído monocloroacético — aldeído tricloroacético (cloral)

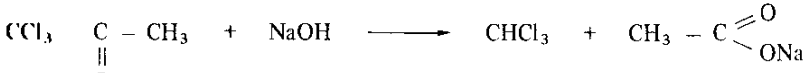


acetona — monocloro – acetona — tricloroacetona

Estes derivados triclorados são decompostos por solução aquosa de NaOH, dando *clorofórmio*:



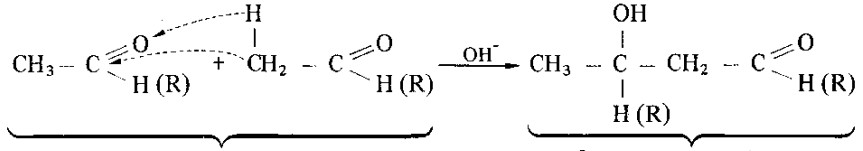
clorofórmio — formiato de sódio



clorofórmio — acetato de sódio

Essas reações se processam, consecutivamente, numa solução aquosa de hipoclorito de sódio (NaClO), que se obtém dissolvendo o gás cloro em solução aquosa de NaOH; o mesmo vale para o bromo e para o iodo, produzindo-se então o *bromofórmio* ($CHBr_3$) e o *iodofórmio* (CHI_3) respectivamente. Essa reação é muito importante, ocorre com todos os aldeídos e cetonas que apresentam a terminação $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$, e é chamada de **reação do halofórmio**.

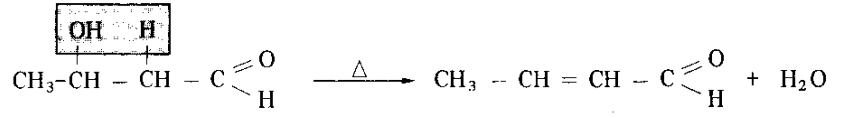
b) Condensação aldólica



duas moléculas de aldeídos (ou cetonas) com **H** em α — β - hidroxi – aldeído ou β - hidroxi – cetona (**ALDOL**)

Esta reação mostra, por um lado a reatividade do **H** em α (da 2ª molécula) e por outro lado, um novo exemplo de adição nucleófila à carbonila (da 1ª molécula).

Os aldóis assim obtidos desidratam-se facilmente, dando aldeídos α, β - insaturados:



aldol comum — aldeído crotônico

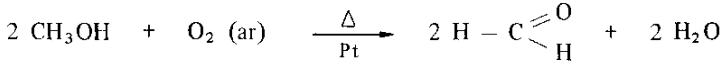
Daí a reação chamar-se **reação de crotonização.**

CASOS PARTICULARES

ALDEÍDO FÓRMICO

O aldeído fórmico (formaldeído ou metanal) é um gás (pe = -21°C) incolor, de cheiro característico e irritante e bastante solúvel em água. A solução aquosa, contendo cerca de 40% de formaldeído, é vendida com o nome de **formol** ou **formalina**.

É produzido industrialmente por oxidação do metanol:



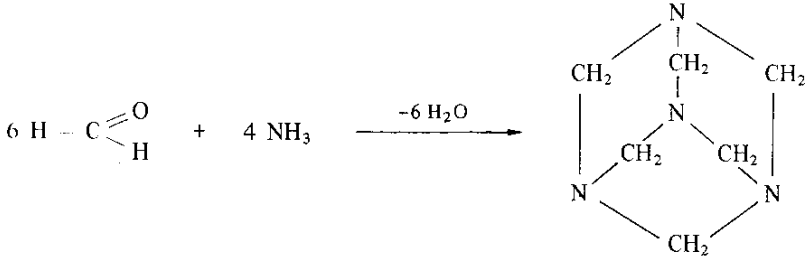
É usado:

- como desinfetante
- na conservação de cadáveres e peças anatômicas

na fabricação de plásticos: baquelite (fenol + formaldeído)

galactite (caseína de leite + formaldeído)

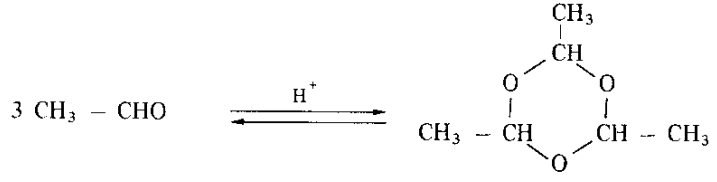
na produção da urotropina, que é o hexametilenotetramina (medicamento renal):



na produção da ciclonita ou RDX, forte explosivo, obtido por nitração da urotropina.

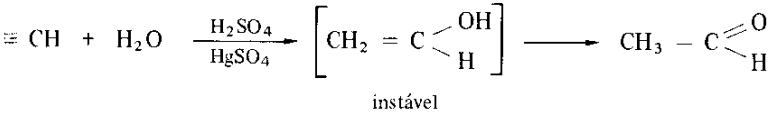
ALDEÍDO ACÉTICO

O aldeído acético, acetaldeído ou etanal é um gás (ou líquido) em condições ambientes, devido a seu baixo ponto de ebulição (pe = 21°C). Tem cheiro forte e característico e é bastante solúvel em água. Em presença de traços de ácido mineral, o acetaldeído polimeriza-se, produzindo um *trímero* cíclico denominado *paraldeído*:



O paraldeído é sólido, estável (não se oxida facilmente) e regenera o acetaldeído, quando aquecido com ácido sulfúrico. O paraldeído é, pois, uma "forma cômoda" de se guardar o acetaldeído (fato idêntico ocorre com o formaldeído dando paraformaldeído).

O acetaldeído é normalmente preparado a partir do acetileno:

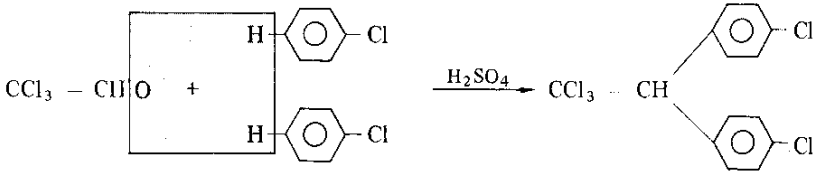


instável

O acetaldeído é usado:

- na fabricação de "espelhos" – como redutor da prata
- na produção de ácido acético, anidrido acético, álcool butílico normal, etc
- na produção de resinas
- na indústria de materiais fotográficos
- na produção do cloral: $CCl_3 - C(=O)H$

O cloral é usado como hipnótico, para clarificar tecidos animais (anatomia) e na produção do DDT (inseticida):



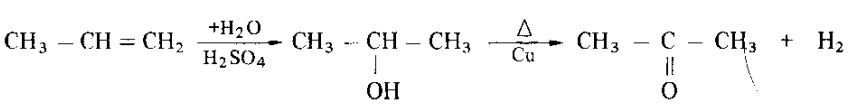
dicloro – difenil – tricloroetano (DDT)

ACETONA

A acetona (cetona comum, dimetil – cetona ou propanona) é um líquido (pe = 56°C), inflamável, de cheiro agradável, solúvel em água e nos solventes orgânicos comuns.

A acetona pode ser preparada:

- por destilação seca da madeira
  (processo obsoleto; já visto no estudo do metanol)
- por decomposição térmica do acetato de cálcio (Píria)
  (processo obsoleto; já visto no início deste capítulo)
- por fermentação especial de açúcares
  (processo pouco usado)
- por *oxidação do cumeno*
  (*processo petroquímico* moderno que produz simultaneamente fenol e acetona; já visto no estudo do fenol)
- a *partir do propileno*
  (processo petroquímico)



A acetona é muito usada:

como solvente, no laboratório e na indústria, para acetileno, acetato de celulose, nitrato de celulose, sedas artificiais (rayon), tintas, vernizes, esmaltes, etc

na *extração* de óleos e gorduras de sementes, etc

na fabricação de pólvora sem fumaça

na fabricação de medicamentos hipnóticos (clorofórmio, sulfonal, cloretona, etc)

– na produção de anidrido acético:

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \xrightarrow{700°C} \underset{\text{ceteno}}{CH_2 = C = O} + CH_4$$

$$\text{ceteno} \xrightarrow{CH_3COOH} (CH_3CO)_2O$$

EXERCÍCIOS E TESTES

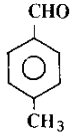
1) Dê os nomes oficiais e vulgares dos seguintes compostos:

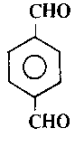
a) $(CH_3)_2CH - CHO$

b) $CH_2 = CH - CHO$

c) $OHC - CHO$

d) $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

e) 

f) 

2) Que são quinonas? Qual a fórmula da quinona comum?

3) Oxidando-se os álcoois correspondentes, quando obtemos os melhores rendimentos, na obtenção de aldeídos ou na obtenção de cetonas?

4) Misturando-se formiato de cálcio e benzoato de cálcio e aquecendo, quais os produtos orgânicos que serão formados? Responda também seus nomes.

5) Como podemos transformar tolueno em benzaldeído?

6) Que é reação de Rosenmund?

7) Como se pode obter cetonas aromáticas pela reação de Friedel - Crafts?

8) Os aldeídos e as cetonas não são ácidos mas reagem com sódio ou potássio metálico. Por que?

9) Qual o tipo de reação que melhor diferencia aldeídos de cetonas?

10) Que é reativo de Fehling? E reativo de Tollens? Para que são usados?

11) O que explica a reatividade da carbonila e que tipo de adição ela normalmente sofre?

12) Como podemos detectar e eliminar o acetaldeído que está impurificando uma amostra de cetona?

13) Escreva as seguintes equações, dando os nomes dos produtos formados:

a) butanal + etanol (excesso)
b) propanal + hidrazina
c) butanona - 2 + NaOBr
d) ciclobutanona + hidroxilamina
e) butanal + OH^-
f) acetona + semicarbazida
g) pentanona - 2 + $NaHSO_3$
h) benzaldeído + reativo de Tollens
i) benzaldeído + NaOH (concentrado)
j) benzaldeído + fenilhidrazina

14) Efetue as seguintes transformações:

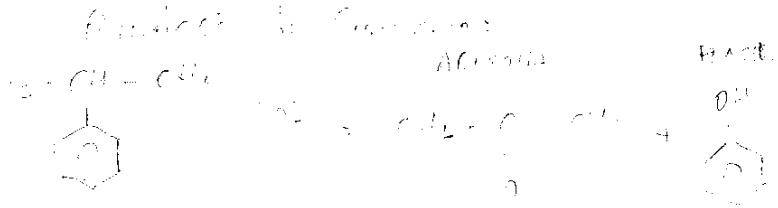
a) ácido propiônico a pentanol - 3
b) etanal a butenal - 2
c) acetaldeído a n - butanol
d) propanal a metil - acetileno
e) benzaldeído a fenil - etil - carbinol

15) Que é formol?

16) Que é paraldeído?

17) Como se obtém o cloral? Para que é usado? Que é cloral hidratado e o que ele apresenta de especial?

18) Quais são os processos modernos de obtenção da acetona?



Capítulo 15

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÕES
NOMENCLATURAS
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS
CASOS PARTICULARES
- Ácido fórmico
- Ácido acético
- Diácidos

EXERCÍCIOS

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

DEFINIÇÃO

Ácidos carboxílicos ou carboxilácidos são compostos orgânicos que possuem na molécula um ou mais radicais $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ denominados *carboxila*. A palavra carboxila é formada pela reunião das palavras *carbo*nila ($>C=O$) e hidro*xila* ($-OH$). Exemplo:

$CH_3 - C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ ou CH_3COOH (ácido acético)

A carboxila aparece sempre em carbono primário (extremidade da cadeia) e constitui o "estágio mais oxidado" de um carbono, numa molécula orgânica comum:

$$R-CH_3 \xrightarrow{[O]} R-CH_2OH \xrightarrow{[O]} R-C\overset{O}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{[O]} R-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$$

hidrocarboneto — álcool — aldeído — ácido

CLASSIFICAÇÕES

Os ácidos carboxílicos podem ser classificados:

a) de acordo com o número de carboxilas existentes na molécula:

monoácidos ou ácidos monocarboxílicos: têm um $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$

exemplo: ácido acético: CH_3COOH

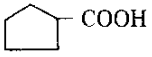
diácidos ou ácidos dicarboxílicos: têm dois $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$

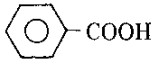
exemplo: ácido malônico: $CH_2\overset{COOH}{\underset{COOH}{<}}$

e assim por diante.

b) em alifáticos, alicíclicos e aromáticos:

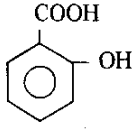
alifático: CH_3COOH — ácido acético

alicíclico:  — ácido ciclohexano – carboxílico

aromático:  — ácido benzóico

c) ácidos mistos (muito comuns na natureza)

$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - COOH$ — ácido láctico (ácido – álcool)

 — ácido salicílico (ácido – fenol)

OBSERVAÇÃO:

Os monoácidos de cadeia longa são denominados **ácidos graxos**, pois são encontrados nos óleos e gorduras (vegetais e animais) na forma de ésteres da glicerina.

NOMENCLATURA

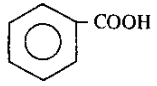
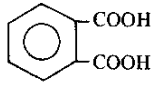
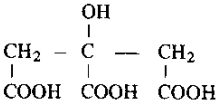
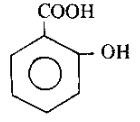
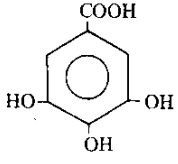
A *nomenclatura oficial* é feita com a terminação **ÓICO**; na numeração da cadeia o carbono do grupo – COOH recebe o número **1**; no entanto, é comum "numerar" os carbonos, com as letras gregas α, β, γ, ... a partir do primeiro carbono ligado ao grupo – COOH (2.º carbono da cadeia). A nomenclatura oficial ainda permite indicar o grupo – COOH pela expressão "carboxílico" em moléculas mais complexas.

A *nomenclatura vulgar* é muito usada, e procura lembrar os produtos naturais (vegetais ou animais) onde o ácido (ou seus derivados) são encontrados.

Constitui também uma *nomenclatura vulgar*, considerar os ácidos mais complexos como derivados do ácido acético.

ÁCIDO	NOME OFICIAL	NOME VULGAR
$H - COOH$	ácido metanóico	ácido fórmico (em formigas)
$CH_3 - COOH$	ácido etanóico	ácido acético (acetum → vinagre)
$CH_3 - CH_2 - COOH$	ácido propanóico	ácido propiônico (ácido metil – acético)
$CH_3 - (CH_2)_2 - COOH$	ácido butanóico	ácido butírico (em manteiga rançosa)
$CH_3 - (CH_2)_3 - COOH$	ácido pentanóico	ácido valérico
$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$	ácido hexadecanóico	ácido palmítico (no óleo de palma)
$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$	ácido octadecanóico	ácido esteárico (na estearina)
$\overset{4}{CH_3}\ \overset{3}{CH}(CH_3) - \overset{2}{CH_2} - \overset{1}{COOH}$	ácido 3 - metil – butanóico (ou ac. β - metil – butanóico)	ácido iso - valérico (ácido isopropil – acético)
Ácidos Insaturados		
$CH_2 = CH - COOH$	ácido propenóico	ácido acrílico
$CH \equiv C - COOH$	ácido propinóico	ácido propargílico
Diácidos		
$(COOH)_2$	ácido etanodióico	ácido oxálico
$CH_2(COOH)_2$	ácido propanodióico	ácido malônico
$(CH_2)_2(COOH)_2$	ácido butanodióico	ácido succínico

Ácidos graxos

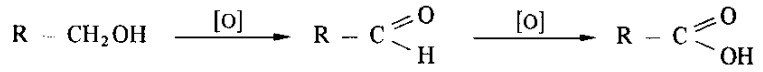
ÁCIDOS	NOME OFICIAL	NOME VULGAR
Ácidos Aromáticos		
	ácido benzeno – carboxílico	ácido benzóico
	ácido benzeno – dicarboxílico - 1, 2	ácido o - ftálico (ou simplesmente ac. ftálico)
Ácidos Mistos		
$CH_2(OH) - COOH$	ácido hidroxi – etanóico	ácido glicólico
$CH_3 - CH(OH) - COOH$	ácido 2 - hidroxi – propanóico (ou ac. α - hidroxi – propanóico)	ácido láctico (no leite)
$HOOC - CH(OH) - CH_2 - COOH$	ácido hidroxi – butanodióico	ácido málico (na maçã)
$HOOC - CH(OH) - CH(OH) - COOH$	ácido dihidroxi – butanodióico	ácido tartárico (na uva)
	ácido 2 - hidroxi – propano – tricarboxílico	ácido cítrico (no limão e laranja)
	ácido 2 - hidroxi – benzeno carboxílico	ácido salicílico
	ácido 3, 4, 5 - trihidroxi – benzeno - carboxílico	ácido gálico

PREPARAÇÃO

1) Por meio de reações de oxidação:

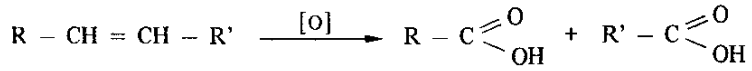
São executadas com o auxílio de oxidantes comuns:

a) *oxidação de álcoois primários ou aldeídos*



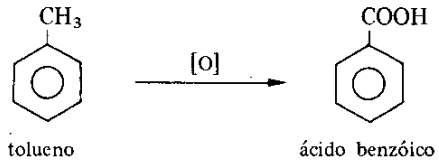
Como já vimos a oxidação enérgica de álcoois secundários ou álcoois terciários ou cetonas *também produz ácidos carboxílicos, com cadeias menores que os compostos iniciais*, já que ocorre ruptura da cadeia original.

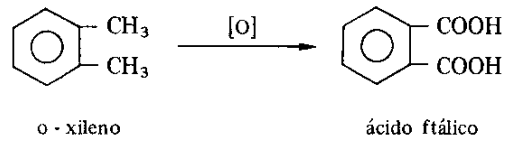
b) *oxidação de alcenos (ou alcinos)*



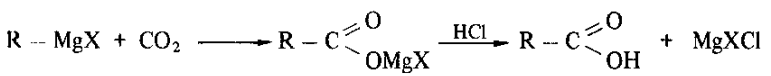
Aqui também há ruptura da cadeia e portanto os *ácidos têm cadeias menores que a inicial.*

c) *oxidação de cadeias laterais em anéis aromáticos*



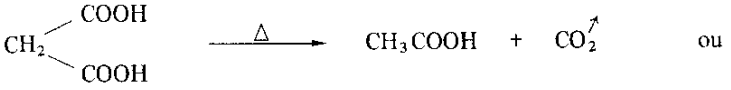


2) A partir de compostos de Grignard:

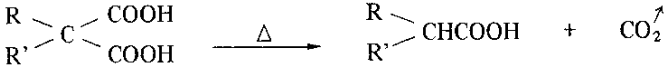


Na solução etérica do composto de Grignard, borbulha-se gás carbônico ou adiciona-se "gelo seco" (CO_2 sólido). Notem que esta *reação aumenta um átomo de carbono na cadeia orgânica original.*

3) Por aquecimento do ácido malônico (ou seus derivados)



ácido malônico — ácido acético

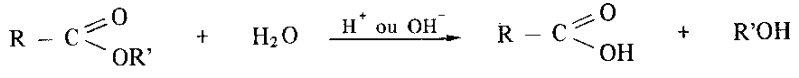


Notem que a *reação diminui um átomo de carbono do composto inicial.*

4) Por hidrólise de derivados de ácidos (sais, ésteres, anidridos, amidas, nitrilas, cloretos de ácidos, etc)

Os casos mais importantes são:

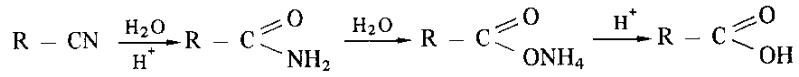
a) *hidrólise de ésteres*



ácido — alcool

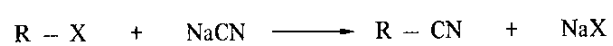
Esta reação é importante pois muitos ésteres são encontrados na natureza, tanto no reino vegetal como no reino animal.

b) *hidrólise de nitrilas*



nitrila — amida — sal de amônio

Esta reação é importante porque a nitrila pode ser facilmente obtida pela reação:

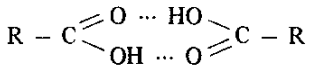


Notem que, no final do processo, *teremos aumentado um átomo de carbono na cadeia inicial.*

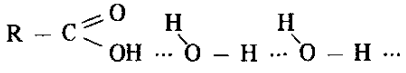
PROPRIEDADES FÍSICAS

Considerando a série dos monoácidos saturados, podemos dizer que os três primeiros (ácidos fórmico, acético e propiônico) são líquidos incolores, de cheiro irritante e totalmente miscíveis com a água. Os ácidos seguintes são ainda líquidos incolores, oleosos, de cheiro desagradável (semelhante à manteiga rançosa) e cuja solubilidade em água diminui com o aumento da cadeia carbônica. Do ácido decanóico em diante, são sólidos brancos, semelhantes à cera, inodoros e insolúveis em água.

Os pontos de ebulição dos ácidos são bem mais elevados que o dos álcoois ou aldeídos de massa molecular igual, devido a pontes de hidrogênio bastante fortes que produzem *dímeros*:



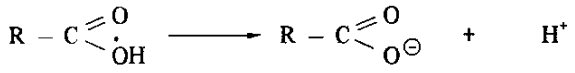
São as pontes de hidrogênio que explicam também a solubilidade dos ácidos em água:



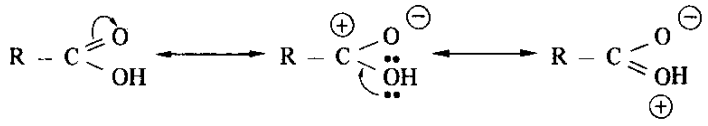
PROPRIEDADES QUÍMICAS

1) Caráter ácido

Os ácidos carboxílicos têm caráter ácido devido à dissociação:

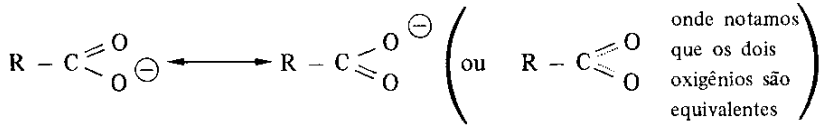


Esta dissociação é possível devido à ressonância:



Notem que, na última forma canônica de ressonância, o oxigênio do grupo OH está com carga positiva de modo que ele irá "repelir" o H (que também é positivo) obrigando-o a sair (dissociar) da molécula.

Uma vez dissociado o H, o radical carboxilato restante é também estabilizado por ressonância:



Este fato, contudo, faz com que o ácido carboxílico perca a maior parte das reações típicas do grupo carbonila ($\geq C = O$) que foram vistas nos aldeídos e cetonas (lembrem-se que a ressonância também faz o anel aromático perder as propriedades das duplas ligações).

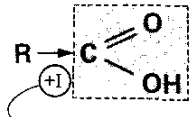
O "caráter ácido" dos ácidos carboxílicos é, no entanto, *fraco*, como podemos ver pelas seguintes constantes de dissociação:

$H - COOH$	ácido fórmico:	$K_a = 1{,}7 \times 10^{-4}$
$CH_3 - COOH$	ácido acético:	$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$
$CH_3 - CH_2 - COOH$	ácido propiônico:	$K_a = 1{,}4 \times 10^{-5}$

(lembramos que para: $R - COOH \rightleftharpoons R - COO^{\ominus} + H^{\oplus}$ temos:

$$K_a = \frac{[R - COO^-][H^+]}{[R - COOH]}$$

Como podemos observar, pelos valores acima, a "força" do ácido diminui, com o aumento da cadeia carbônica; isto acontece porque a cadeia carbônica, tendo efeito indutivo positivo (+I), irá "empurrar" elétrons para a carboxila, dificultando assim a saída (dissociação do H^+):



aumenta a densidade eletrônica na carboxila e portanto diminui a "chance" da ressonância explicada acima.

No entanto, se na cadeia orgânica existir algum radical de efeito indutivo negativo (-I), ele irá "atrair" os elétrons da carboxila, facilitando a saída do H^+ e aumentando a força do ácido; como exemplo temos:

$CH_2 \leftarrow COOH$ $\downarrow$ I	ácido monoiodoacético:	$K_a = 7{,}5 \times 10^{-4}$
$CH_2 \leftarrow COOH$ $\downarrow$ Br	ácido monobromoacético:	$K_a = 1{,}38 \times 10^{-3}$
$CH_2 \leftarrow COOH$ $\downarrow$ Cl	ácido monocloroacético:	$K_a = 1{,}55 \times 10^{-3}$
$Cl \leftarrow CH \leftarrow COOH$ $\downarrow$ Cl	ácido dicloroacético:	$K_a = 5 \times 10^{-2}$
Cl $\uparrow$ $Cl \leftarrow C \leftarrow COOH$ $\downarrow$ Cl	ácido tricloroacético:	$K_a = 2 \times 10^{-1}$

ácidos mais fortes

Pelo mesmo motivo, um ácido dicarboxílico, com carboxilas vizinhas, é mais forte que um ácido monocarboxílico.

$COOH$ $\downarrow$ $COOH$	ácido oxálico:	$K_a = 3{,}8 \times 10^{-2}$ (constante da 1ª dissociação)

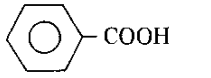
Outro fator que aumenta a "força" dos ácidos é a existência de ressonância entre a carboxila e a própria cadeia (ou anel) do ácido; por exemplo:

$CH_3 - CH_2 - COOH$	ácido propiônico: (não há ressonância com a cadeia)	$K_a = 1{,}4 \times 10^{-5}$
$CH_2 = CH - C(=O)-OH$	ácido acrílico:	$K_a = 5{,}6 \times 10^{-5}$

mais forte

aqui há ressonância (devido ao efeito mesomérico –M da carboxila).

O mesmo podemos dizer dos ácidos aromáticos, com a carboxila ligada diretamente ao anel:



ácido benzóico: $K_a = 6{,}6 \times 10^{-5}$

Neste caso, o ácido será ainda mais forte se tivermos, no anel, outros radicais que "puxem" elétrons para si.

Em decorrência do "caráter ácido" os ácidos carboxílicos apresentam as reações normais de todos os ácidos:

reação com metais:

$$R - COOH + Na \longrightarrow R - COONa + \tfrac{1}{2} H_2\uparrow$$

sal

reação com bases:

$$R - COOH + NaOH \longrightarrow R - COONa + H_2O$$

formação de anidridos (desidratação):

$$2\ R - COOH \xrightarrow[\text{ou } H_2SO_4 \text{ conc.}]{P_2O_5} \begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

reação com compostos de Grignard (reação de Zerewitinoff)

$$R - COOH + CH_3MgX \longrightarrow R - COOMgX + CH_4\uparrow$$

sal misto

2) Reação de esterificação:

$$R - COOH + R' - OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R - COOR' + H_2O$$

Esta reação, que é chamada de *esterificação direta* ou *esterificação de Fisher*, é uma reação lenta, reversível (rendimento da ordem de 60%) e é catalisada por ácidos minerais fortes (H_2SO_4 ou HCl concentrados).

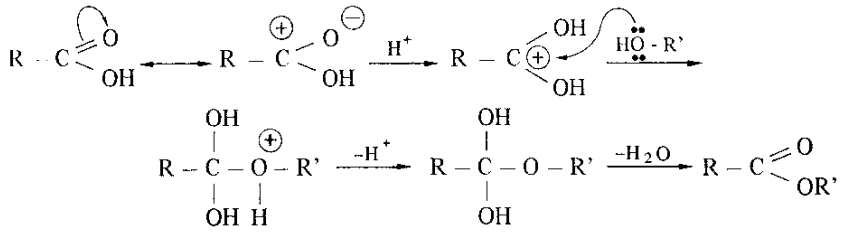
Na esterificação, a ordem de reatividade dos álcoois é: primário > secundário > terciário (estes são muito pouco reativos).

Com o auxílio do isótopo 18, provou-se que, nos álcoois primários (e alguns secundários), o **H** sai do álcool e o **OH** do ácido:

$$R - CO\boxed{OH + H}O^{18} - R' \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underbrace{R - COO^{18} - R'}_{\text{éster com oxigênio - 18 (radioativo)}} + H_2O$$

ruptura: oxigênio - acila

Isto se deve ao seguinte mecanismo (é o mecanismo mais comum)

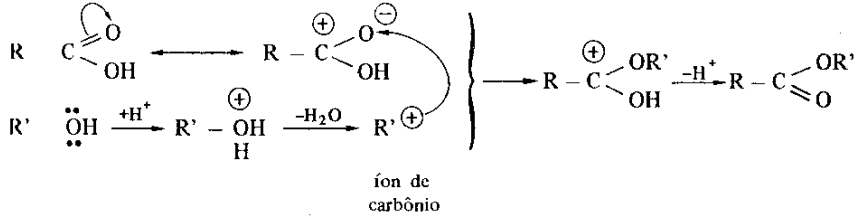


Já nos álcoois terciários (e alguns secundários) acontece o contrário, o **H** sai do ácido e o **OH** do álcool:

$$R - COO\boxed{H + HO^{18}} - R' \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R - COO - R' + \underbrace{H_2O^{18}}_{\text{água com } O^{18} \text{ (radioativa)}}$$

ruptura: oxigênio - alquila

Porque aqui o mecanismo é diferente:



íon de carbônio

3) Reações com haletos de fósforo

$$3\ R - COOH + PCl_3 \longrightarrow 3\ R - COCl + H_3PO_3$$

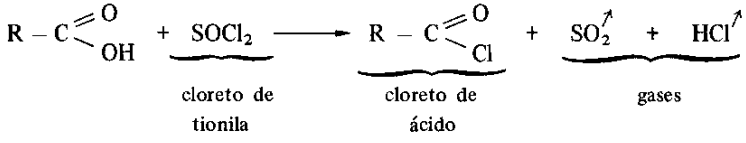
cloreto de ácido

$$R - COOH + PCl_5 \longrightarrow R - COCl + POCl_3 + HCl$$

cloreto de ácido

Idem para o bromo e iodo.

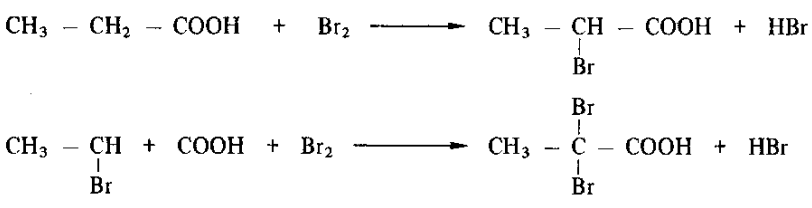
Estas reações são muito importantes na obtenção dos *cloretos de ácidos.* Um outro caminho interessante é:



Os gases libertam-se e o cloreto de ácido resta puro.

4) Halogenação em α (reação de Hell - Volhard - Zelinsky)

Os hidrogênios do carbono α são bastante ativados pela carboxila (como já aconteceu nos aldeídos e cetonas), e são facilmente substituídos por cloro ou bromo, a quente e na presença de fósforo vermelho:

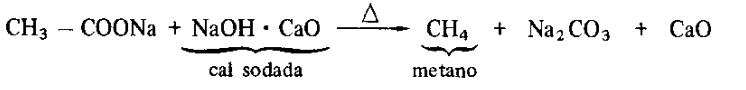


A reação não prossegue para os carbonos β, γ, ...

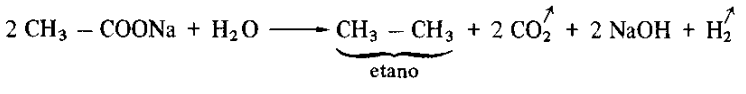
5) Reações de descarboxilação:

A descarboxilação dos ácidos, dando alcanos, é feita, via seus sais de sódio, pelos já mencionados:

– *método de Dumas ("fusão alcalina")*



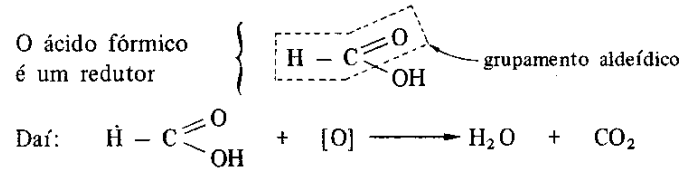
– *método de Kolbe (eletrolítica)*



6) Reações de oxi-redução:

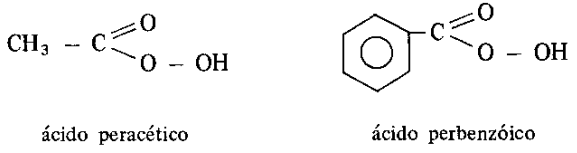
Os ácidos carboxílicos resistem bem às reações de oxi-redução.

Resistem às oxidações porque o carbono da carboxila já está no "estágio" mais elevado de oxidação. Faz exceção o ácido fórmico, cuja molécula ainda apresenta a estrutura de um aldeído:



No entanto, os oxidantes muito enérgicos podem atacar os ácidos carboxílicos (como aliás acontece com qualquer composto orgânico, havendo quebra da cadeia e finalmente "queima" com produção de H_2O e CO_2.

Assinalamos também que, por meio de reações especiais, podemos obter os chamados **perácidos**, como por exemplo:



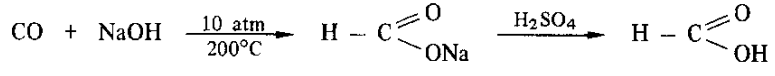
É interessante notar que os ácidos também *são resistentes às reduções.* Somente redutores enérgicos, como o hidreto de lítio e alumínio ou ácido iodídrico, conseguem reduzir a carboxila.

CASOS PARTICULARES

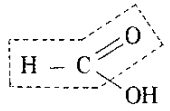
ÁCIDO FÓRMICO

É um líquido (pe = 101°C) incolor, fumegante, cáustico, de cheiro forte e irritante. Ocorre em formigas, daí seu nome.

É preparado industrialmente pela reação:



Tem uma reatividade especial e diferente dos outros ácidos devido à sua estrutura de aldeído:



de modo que, o ácido fórmico:

oxida-se facilmente: (é redutor), por meio de $KMnO_4$ ou $K_2Cr_2O_7$:

$$H - COOH \xrightarrow{[O]} H_2O + CO_2$$

– *decompõem por aquecimento*:

$$H - COOH \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} H_2O + CO$$

(a reação pode ser usada para preparar **CO** em laboratório)

– *decompõem-se, ao ser tratado por* PCl_5:

$$H - COOH \xrightarrow{PCl_5} \left[H - C(=O)Cl\right] \longrightarrow CO + HCl$$

cloreto de formila (instável)

O ácido fórmico é usado:

– no tingimento e acabamento de tecidos
– na produção de ácido oxálico e outros produtos orgânicos
– como desinfetante: em medicina e na produção de bebidas
– na coagulação do latex

ÁCIDO ACÉTICO

É um líquido (pe = 118°C) incolor, de cheiro penetrante, de sabor azedo (acetum = vinagre), solúvel em água, álcool e éter.

Quando puro (e isento de água) o ácido acético congela a 16,7°C, tomando o aspecto de gelo, daí o nome *ácido acético glacial* dado ao ácido acético puro.

O ácido acético é preparado:

1) Por oxidação do álcool etílico

$$CH_3 - CH_2OH + O_2\ (ar) \longrightarrow CH_3 - COOH + H_2O$$

Esta oxidação pode ser obtida:

– *com auxílio de catalisadores* (V_2O_5) – é o processo industrial
– *por fermentação*, com auxílio do Mycoderma Aceti é o que se faz na obtenção do *vinagre*, que contém de 6 a 10% de ácido acético.

2) Por carbonilação do álcool metílico (industrial)

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[Co(CO)_4]{200°C/50\ atm} CH_3 - COOH$$

3) A partir do acetileno (processo carboquímico – industrial)

$$C \xrightarrow{CaO} CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH \equiv CH \xrightarrow[Hg^{++}/H^+]{H_2O} CH_3 - CHO \xrightarrow[\text{acetato manganoso}]{O_2} CH_3 - COOH$$

carbureto – acetileno – acetaldeído

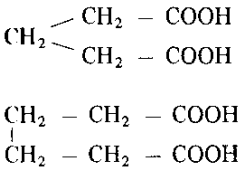
O ácido acético apresenta as reações normais dos ácidos carboxílicos. Ele é usado:

– na produção de acetato de vinila → plástico PVA
– na produção de anidrido acético e cloreto de acetila, importantes em sínteses orgânicas
– na fabricação de ésteres, importantes como solventes, em perfumaria e essências artificiais
– na produção de acetatos inorgânicos, de chumbo, de sódio, de amônio, etc
– na produção de acetato de celulose (fibras texteis artificiais)
– na alimentação (como vinagre)

DIÁCIDOS

São importantes os *diácidos saturados*:

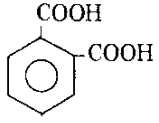
$\begin{matrix}COOH\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$	ácido oxálico (usado na indústria textil e de corantes, para "tirar" ferrugem, em química analítica)
$CH_2\begin{matrix}COOH\\ \diagdown\\ \diagup\\ COOH\end{matrix}$	ácido malônico (usado nas "sínteses malônicas" que serão explicadas no próximo capítulo)
$\begin{matrix}CH_2 - COOH\\ \vert\\ CH_2 - COOH\end{matrix}$	ácido succínico (usado em química analítica)



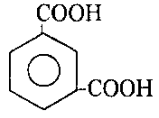
ácido glutárico

ácido adípico (importante na fabricação do nylon)

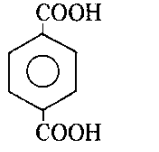
E também os *diácidos aromáticos*, como por exemplo:



ácido ftálico (o - ftálico) – usado como plastificante



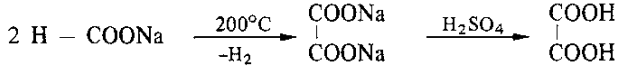
ácido isoftálico (m - ftálico)



ácido tereftálico (p - ftálico) importante na fabricação de fibras sintéticas, do tipo poliéster.

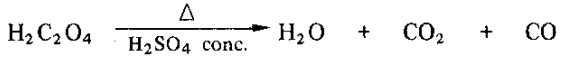
O diácido mais simples é o ácido oxálico – um sólido, branco, cristalizado normalmente na forma de um dihidrato: $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$.

É preparado a partir do formiato de sódio:

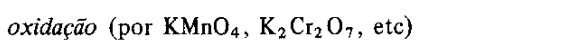


Como já aconteceu com o ácido fórmico, que é o primeiro termo da série dos monoácidos, o ácido oxálico também tem propriedades que o diferenciam dos demais diácidos:

– *decomposição (desidratação)*:

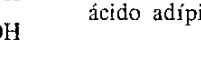


– *oxidação* (por $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, etc)



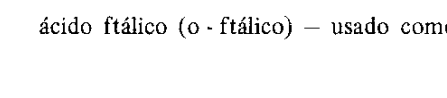
EXERCÍCIOS E TESTES

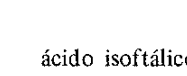
1) Dê os nomes oficiais e vulgares dos seguintes ácidos:

a) 

b)

c)

d) 

e) 

2) Como podemos preparar:

a) ácido propiônico a partir de n - propanol
b) ácido propiônico a partir de hexeno-3
c) ácido tereftálico a partir do xileno correspondente
d) ácido hexanóico a partir de brometo de n-pentila (ou n-amila)
e) ácido propiônico a partir de etileno
f) ácido dimetil-acético a partir do álcool iso-propílico
g) ácido 2-butenóico a partir do ácido butírico

3) Como podemos aumentar e como podemos diminuir uma cadeia orgânica, de um átomo de carbono, considerando-se o que aprendemos neste capítulo?

4) Como se explica o fato dos ácidos possuírem pontos de ebulição mais elevados que os álcoois e os ésteres de igual massa molecular?

5) Ordene os seguintes ácidos, em ordem de "força" (ou acidez) crescente: ácido acético, ácido monofluoracético, ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, ácido monoiodoacético, ácido propanóico, ácido propenóico (acrílico), ácido oxálico. Como podemos explicar este fato?

6) Por que o grupo carbonila dos ácidos carboxílicos não apresenta as reações de adição vistas no estudo dos aldeídos e cetonas?

7) Complete as equações abaixo, dando os nomes dos produtos orgânicos formados:

a) ácido acético + sódio ⟶
b) ácido butírico normal + cloro (excesso) ⟶
c) ácido fórmico + brometo de etil-magnésio ⟶
d) ácido propiônico + cloreto de tionila ⟶
e) ácido acético + P_2O_5 $\xrightarrow{\Delta}$
f) ácido isobutírico + etanol $\xrightarrow{H^+}$
g) ácido acético + PCl_5 ⟶

8) Normalmente, como se forma a molécula de água que é eliminada numa reação de esterificação? Como foi comprovado este fato?

9) Que é reação de Hell-Volhard-Zelinsky? Por que ela ocorre?

10) Por que o ácido fórmico é redutor, ao contrário de todos os outros ácidos orgânicos?

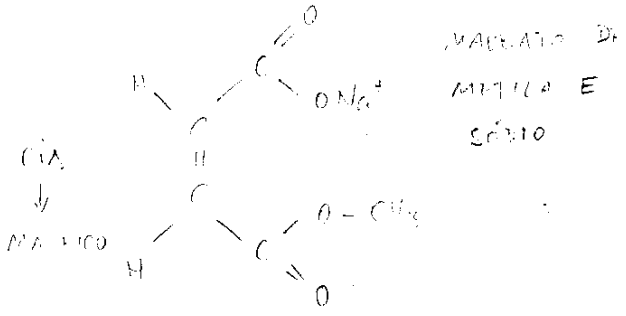
11) Que são perácidos?

12) Como podemos reduzir um ácido a um hidrocarboneto?

13) Como podemos transformar:
a) ácido hexanóico em pentano
b) ácido hexanóico em decano
c) ácido isobutírico em isobutano

14) Como é obtido industrialmente o ácido fórmico?

15) O ácido acético é utilizado na preparação de um plástico importantíssimo. Qual é?

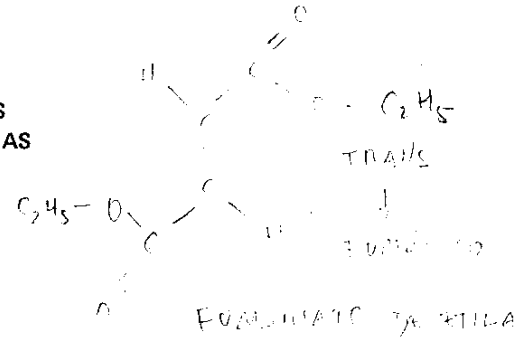


Capítulo 16

DERIVADOS DOS ÁCIDOS

ÉSTERES – ANIDRIDOS – CLORETOS DE ÁCIDOS

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÃO
NOMENCLATURAS
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS
USOS
CASOS PARTICULARES



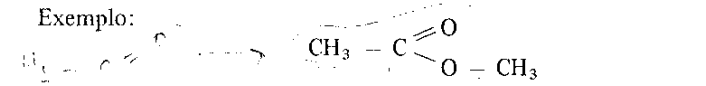
DERIVADOS DOS ÁCIDOS

ÉSTERES

DEFINIÇÃO

Ésteres são compostos derivados da substituição dos hidrogênios ionizáveis de um ácido, por radicais orgânicos.

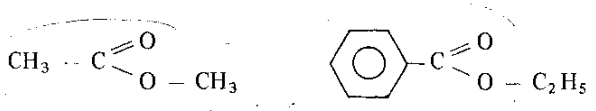
Exemplo:



CLASSIFICAÇÃO

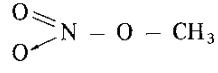
A classificação mais geral divide os ésteres em *ésteres orgânicos* e *ésteres inorgânicos* conforme sejam derivados de ácidos orgânicos ou inorgânicos respectivamente.

Exemplos de ésteres orgânicos:

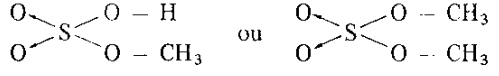


Exemplos de ésteres inorgânicos:

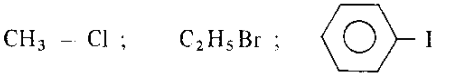
do ácido nítrico:



do ácido sulfúrico:



os haletos comuns podem ser considerados "ésteres" dos correspondentes ácidos halogenídricos:



NOMENCLATURAS

As nomenclaturas, *tanto a oficial como a vulgar*, são feitas considerando-se os ésteres como se fossem *sais*:

Ésteres	Nomes oficiais	Nomes vulgares
$H - COOCH_3$	metanoato de metila	formiato de metila
$CH_3 - COOC_4H_9$	etanoato de n-butila	acetato de n-butila
$(CH_3)_2CH - CH_2 - COOC_2H_5$	3 - metil – butanoato de etila	isovaleriato de etila
$CH_2 = CH - COOCH_3$	propenoato de metila	acrilato de metila
$COOCH_3$ / $COOH$	etanodioato de (mono) metila	oxalato ácido de metila
$COOCH_3$ / $COOCH_3$	etanodioato de dimetila	oxalato de (di) metila
$O_2N - OCH_3$		nitrato de metila
$O_2S(OC_2H_5)(OH)$ ou $(C_2H_5)HSO_4$		sulfato ácido de etila
$O_2S(OC_2H_5)_2$ ou $(C_2H_5)_2SO_4$		sulfato de (di)etila

OBSERVAÇÕES:

a) ésteres muito complicados podem receber nomes como sendo derivados dos hidrocarbonetos. Aparecem então nomes como:

– *radical carbometoxi*: $-\underbrace{CO}_{\text{carbo}}-\underbrace{OCH_3}_{\text{metoxi}}$

– *radical acetoxi*: $-\underbrace{CH_3 - CO}_{\text{acet}}-\underbrace{O}_{\text{oxi}}$

Por exemplo: $CH_3 - COO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COO - CH_3$ — 1, 3 - diacetoxi – propano

b) existem alguns *orto-ésteres* derivados dos hipotéticos orto-ácidos orgânicos; exemplo:

$C(OH)_4 \longrightarrow C(OC_2H_5)_4$

ácido ortocarbônico (hipotético) — ortocarbonato de etila (estável)

$HC(OH)_3 \longrightarrow HC(OC_2H_5)_3$

ácido orto - fórmico (hipotético) — orto formato de etila (estável)

PREPARAÇÃO

Muitos ésteres, de massa molecular elevada, existem na natureza na forma de óleos, gorduras e ceras.

A maior parte dos óleos e gorduras são misturas de ésteres dos ácidos esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$), palmítico ($C_{15}H_{31}COOH$) e oleico ($C_{17}H_{33}COOH$) com a glicerina; eles obedecem, pois, a fórmula geral:

$CH_2 - OOC - R$
$CH - OOC - R'$
$CH_2 - OOC - R''$

Quando os radicais R, R' e R" são predominantemente saturados, o produto é sólido (gordura); caso contrário é líquido (óleo).

As ceras são ésteres de monoácidos e monoálcoois ambos de massas moleculares elevadas; exemplo:

$C_{15}H_{31} - COOC_{31}H_{63}$ palmitato de miricila (existe na cera de abelhas)

Ésteres mais simples são encontrados em óleos essenciais de plantas e frutos, sendo responsáveis pelos seus odores; exemplo:

$CH_3 - COOC_8H_{17}$ acetato de octila (existe na laranja)

Os métodos usuais de preparação dos ésteres são:

1) Esterificação direta (esterificação de Fischer)

$$R - C(=O)(OH) + R'OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R - COOR' + H_2O$$

(o mecanismo já foi discutido no capítulo anterior)

A reação é reversível e o rendimento, em geral, da ordem de 60%. O rendimento pode ser aumentado, pelos processos usuais de deslocamento de um equilíbrio químico, baseados no princípio de Le Chatelier.

De um modo geral, ácidos e álcoois mais ramificados (em posição vizinha ao radical funcional) dão menores rendimentos em virtude da "falta de espaço" para o encaixe dos radicais (impedimento espacial).

2) Reação de derivados dos ácidos

Já que a esterificação direta é lenta e incompleta (rendimentos baixos devido à reversibilidade) podemos usar o "artifício" de empregar um derivado do ácido, que seja mais reativo que o próprio ácido. Assim temos, as seguintes reações de *bons rendimentos*:

a) *reação de sais (alcalinos ou de metais pesados) com haletos*:

$$R - COOAg + R'X \longrightarrow R - COOR' + AgX$$

b) *reação de cloretos de ácido com álcoois (ou alcóxidos) ou fenóis (ou fenóxidos)*:

$$R - COCl + R'ONa \longrightarrow RCOOR' + NaCl$$

(é semelhante à reação de Williamson para os éteres)

c) *reação de anidridos com álcoois ou fenóis*:

$$\begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix}\!\!>\!O + R'OH \longrightarrow R - COOR' + R - COOH$$

3) Ésteres metílicos são obtidos, em laboratório, com bom rendimento, com o emprego de *diazometano*:

$$R - COOH + CH_2N_2 \longrightarrow R - COOCH_3 + N_2\uparrow$$

Notem que o éster é obtido *puro*, uma vez que o nitrogênio gasoso se desprende.

PROPRIEDADES FÍSICAS

Os ésteres, de massas moleculares baixas, são líquidos, incolores e de cheiro agradável (usados como essências de frutos); a medida que a massa molecular aumenta passam a líquidos oleosos (óleos vegetais e animais); ésteres de massa molecular elevada são sólidos (gorduras e ceras).

Não possuindo "pontes de hidrogênio" os ésteres têm pontos de ebulição menores que os álcoois e ácidos de igual massa molecular. Pelo mesmo motivo, os ésteres são insolúveis em água. São solúveis, contudo, nos solventes orgânicos usuais.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

1) Reação de hidrólise

$$R - COOR' + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R - COOH + R'OH$$

É a reação inversa da esterificação, e segue um mecanismo idêntico. Como a esterificação, a hidrólise é também uma reação lenta, reversível e catalisada por ácidos (um mesmo catalisador sempre atua igualmente na reação direta e na reação inversa).

Aqui, todavia, podemos empregar a "*catálise básica*", usando uma base forte, como por exemplo NaOH. Ela reagirá com o ácido formado, "deslocando" o equilíbrio completamente para a direita:

$$R - COOR' + NaOH \longrightarrow R - COONa + R'OH$$

Esta é a chamada **reação de saponificação**, porque, partindo-se de óleos e gorduras, obtemos **sabões**:

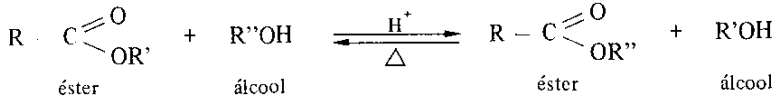
$$\begin{matrix} CH_2 - OOC - R \\ | \\ CH - OOC - R' \\ | \\ CH_2 - OOC - R'' \end{matrix} + 3\ NaOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} R - COONa \\ R' - COONa \\ R'' - COONa \end{matrix}$$

ésteres de ácidos graxos com a glicerina (*óleos ou gorduras*) — glicerina — misturas de sais de sódio de ácidos graxos (*sabões*)

Esta reação é importante na obtenção de glicerina e sabões. Generalizando esta idéia, podemos empregar a reação de saponificação para a obtenção de álcoois, sais e ácidos, já que:

$$R - COONa + HCl\ (\text{ou qualquer ácido forte}) \longrightarrow R - COOH + NaCl$$

2) Reação de alcoólise (transesterificação)



É uma reação de "dupla troca" entre um éster e um álcool.

3) Reação de amonólise

OBSERVAÇÃO:

Esquematicamente, as reações apresentadas até aqui obedecem a uma mesma idéia:

hidrólise : $R - CO\boxed{OR' + H}OH \longrightarrow R - COOH + R'OH$

(saponificação): $R - CO\boxed{OR' + H}ONa \longrightarrow R - COONa + R'OH$

alcoólise : $R - CO\boxed{OR' + H}OR'' \longrightarrow R - COOR'' + R'OH$

amonólise : $R - CO\boxed{OR' + H}NH_2 \longrightarrow R - CONH_2 + R'OH$

4) Redução

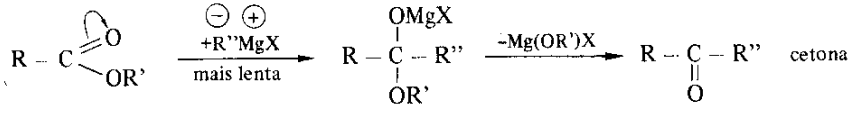
Os ésteres são reduzidos mais facilmente que os ácidos carboxílicos, produzindo-se dois álcoois:

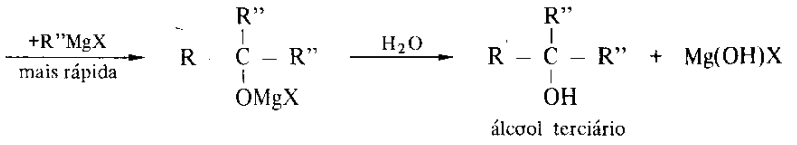
$$R - COOR' + 2\ H_2 \longrightarrow R - CH_2OH + R'OH$$

A redução é efetuada:

- com H_2 e catalisador (Ni), a quente
- com [H] nascente, produzido pela reação do sódio com etanol (reação de Bouveault - Blanc)
- com o hidreto de lítio e alumínio ($LiAlH_4$)

5) Reação com compostos de Grignard





Notem que da cetona em diante nós recaímos nas reações normais de cetonas com compostos de Grignard que nos levam a álcoois terciários (como já fora visto no estudo das cetonas). Nesta seqüência de reações nós não podemos "parar" na cetona, pois ela é muito mais reativa que o próprio éster de partida.

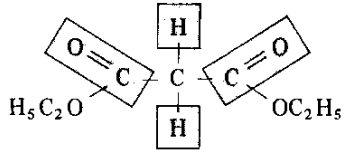
USOS

Os ésteres são muito usados como:

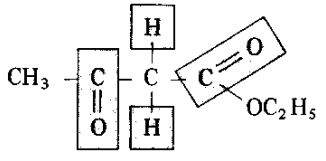
- *solventes industriais* para tintas, vernizes, plásticos, etc. É o caso do acetato de etila e do acetato de amila ("óleo de banana")
- *como "essência de frutos"*
  - acetato de octila: essência de laranja
  - valeriato de isoamila: essência de maçã
- os ésteres superiores (óleos, gorduras, ceras, etc) têm enorme aplicação na alimentação e na confecção de muitos produtos

CASOS PARTICULARES

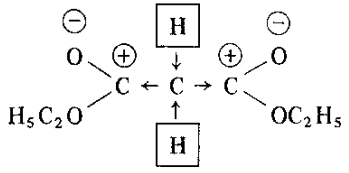
O malonato de etila (chamado simplesmente de "éster malônico"):



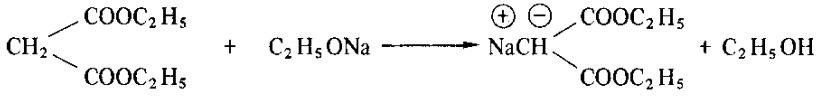
O acetil - acetato de etila (ou "éster acetil - acético"):



E outros ésteres que tenham um carbono entre duas carbonilas, terão os hidrogênios, ligados a este carbono, fortemente reativos (possuem "caráter ácido"), devido a ressonância das duas carbonilas:

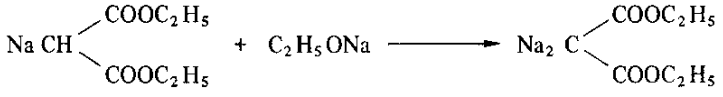


Os carbonos "positivos" puxam os elétrons para si e com isso "soltam-se" os hidrogênios assinalados, em α (caráter ácido). Assim sendo, esses hidrogênios podem ser substituídos por metais alcalinos:



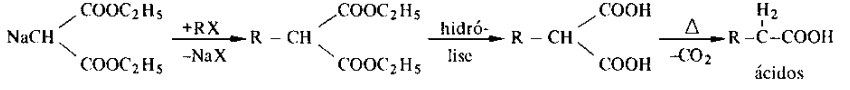
"éster malônico" — etóxido de sódio (Na + etanol) — derivado monossódico do éster malônico

E ainda, como segunda fase:

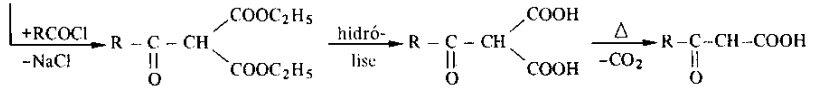


derivado dissódico do éster malônico

Esses derivados sódicos são muito reativos e permitem uma série de sínteses importantes denominadas **sínteses malônicas**, como por exemplo:



ácidos

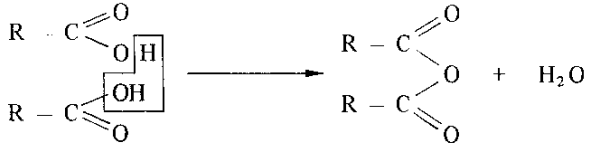


ceto-ácidos

ANIDRIDOS

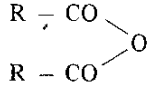
DEFINIÇÃO

Como acontece na química inorgânica, anidridos são compostos resultantes da desidratação de ácidos:

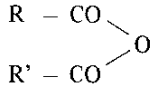


CLASSIFICAÇÕES

Podemos falar em anidridos *normais* (os mais comuns) e anidridos *mistos*:

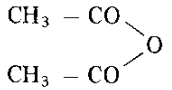


normal (R = R)

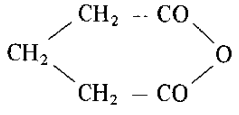


misto (R ≠ R')

E também em anidridos *acíclicos* (de monoácidos) e anidridos *cíclicos* (de diácidos):



anidrido acíclico



anidrido cíclico

NOMENCLATURAS

Tanto a nomenclatura *oficial* como a *vulgar* são idênticas às dos ácidos, trocando-se a palavra "ácido" pela palavra "anidrido".

Anidrido	Nome oficial	Nome vulgar
$CH_3CO-O-CH_3CO$	anidrido etanóico	anidrido acético
$CH_3-CO-O-CO-CH_2-CH_3$	anidrido etanóico – propanóico	anidrido acético – propiônico
$CH_2(-CO-O-CO)CH_2$	anidrido butanodióico	anidrido succínico

PREPARAÇÃO

1) Por aquecimento dos ácidos com agentes fortemente desidratantes (ex.: P_2O_5)

$$2\ R-COOH + P_2O_5 \longrightarrow (R-CO)_2O + 2\ HPO_3$$

De um modo geral, esta reação não dá bons rendimentos.

Além disso devemos lembrar que:

– o ácido fórmico, ao ser desidratado, não dá anidrido:

$$H-COOH \xrightarrow[P_2O_5]{\Delta} H_2O + CO$$

(teoricamente podemos considerar o CO como sendo o "anidrido" do ácido fórmico)

– os diácidos, que formam anidridos cíclicos pentagonais e hexagonais, são desidratados facilmente, devido à grande estabilidade dos anéis formados:

$$CH_2(COOH)-CH_2(COOH) \xrightarrow{\Delta} CH_2(-C(=O)-O-C(=O)-)CH_2 + H_2O$$

anidrido succínico

$$CH_2(CH_2-COOH)_2 \xrightarrow{\Delta} CH_2(CH_2-C(=O)-O-C(=O)-)_2CH_2 + H_2O$$

anidrido glutárico

2) Reação de sais e cloretos de ácidos

$$R-COONa + R'-COCl \longrightarrow R-C(=O)-O-C(=O)-R' + NaCl$$

Esta reação é de alto rendimento e permite obter anidridos normais e mistos.

PROPRIEDADES FÍSICAS

O anidrido mais simples que é o acético é um líquido (pe = 118°C), incolor, de cheiro forte e irritante, pouco solúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos. Só os anidridos de massas moleculares elevadas se apresentam como sólidos de baixo ponto de fusão.

Os anidridos não formam "pontes de hidrogênio"; em conseqüência têm pontos de ebulição e solubilidade em água menores que outros compostos de igual massa molecular.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

1) Reações de:

$$R-CO-O-CO-R + H-OH \longrightarrow 2\ R-COOH \quad \text{(hidrólise ácida)}$$

$$R-CO-O-CO-R + H-ONa \longrightarrow R-COOH + R-COONa \quad \text{(hidrólise básica)}$$

$$R-CO-O-CO-R + H-OR' \longrightarrow R-COOH + R-COOR' \quad \text{(alcoólise)}$$

$$R-CO-O-CO-R + H-NH_2 \longrightarrow R-COOH + R-CONH_2 \quad \text{(amonólise)}$$

2) Reação de α - halogenação

$$R-CH_2-CO-O-CO-CH_2-R + Cl_2 \longrightarrow R-CH(Cl)-CO-O-CO-CH_2-R + HCl$$

3) Redução a álcoois

$$R-CO-O-CO-R \xrightarrow{LiAlH_4} 2\ R-CH_2OH + H_2O$$

USOS

Sendo mais reativos que os ácidos correspondentes, os anidridos são muito empregados em reações orgânicas, para a introdução do grupo $R - C\overset{=O}{<}$ numa outra molécula; estas são as chamadas **reações de acilação** (acetilação, benzoilação, etc)

CASOS PARTICULARES

ANIDRIDO ACÉTICO

É preparado:

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \xrightarrow[\text{fosfato de etila}]{700°C} CH_2 = C = O + CH_4$$

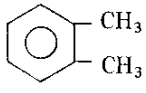
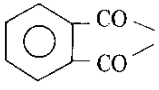
acetona

cetena $\xrightarrow{+ CH_3COOH}$ $CH_3 - C(=O) - O - C(=O) - CH_3$

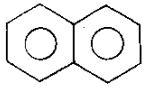
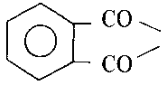
É muito usado em reações de acetilação, em laboratório e na indústria, como por exemplo, na produção do acetato de celulose, usado na produção de filmes fotográficos, fibras texteis, etc.

ANIDRIDO FTÁLICO

É preparado por oxidação:

do o-xileno :  + 3 O_2 $\xrightarrow[400°C]{V_2O_5}$  + $3H_2O$

ou

do naftaleno:  + $\frac{9}{2}$ O_2 $\xrightarrow[400°C]{V_2O_5}$  +

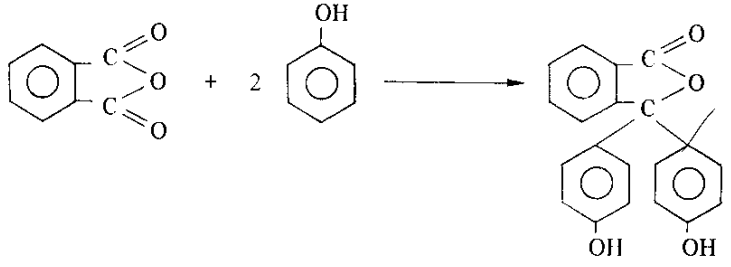
+ 2 CO_2 + 2 H_2O

O anidrido ftálico é muito usado na fabricação de resinas e de plastificantes.

Por reação com o amoníaco produz a *ftalimida*:

Onde o hidrogênio do grupo $>NH$ tem "caráter ácido", produzindo sais como a ftalimida potássica.

A reação de uma carbonila produz corantes importantes denominados **ftaleínas**, como por exemplo a fenolftaleína.



CLORETOS DE ÁCIDOS

DEFINIÇÃO

São compostos resultantes dos ácidos pela substituição do grupo OH, da carboxila, por um átomo de cloro:

$R - C(=O) - OH$ ácido $R - C(=O) - Cl$ cloreto de ácido

Teoricamente podemos considerá-los como "anidridos mistos do ácido carboxílico e do ácido clorídrico (a reação direta não se verifica):

$$R - C(=O) - OH + HCl \longrightarrow R - C(=O) - Cl + H_2O$$

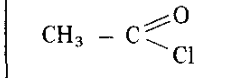
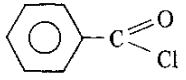
Os "brometos" e os "iodetos" de ácidos não têm importância prática, dada a dificuldade em se obtê-los.

CLASSIFICAÇÃO

É comum falar-se em cloretos de acila (alifáticos) e *cloretos de aroíla* (aromáticos):

NOMENCLATURAS

Tanto na nomenclatura oficial, como na vulgar, usamos a terminação **ila** para o radical $R - C\overset{O}{\diagdown}$

Cloreto	Nome oficial	Nome vulgar
	cloreto de etanoíla	cloreto de acetila
		cloreto de benzoíla

PREPARAÇÃO

Por reação do ácido (ou seu sal) com cloretos de fósforo (PCl_3 ou PCl_5) ou cloreto de tionila:

$$3\ R - COOH + PCl_3 \longrightarrow 3\ RCOCl + P(OH)_3$$

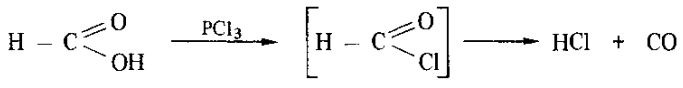
$$R - COOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl\uparrow$$

$$R - COOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

Notem que essas reações são idênticas às que transformam um álcool (ou fenol) em haletos de alquila (ou de arila):

$$3\ ROH + PCl_3 \longrightarrow 3\ RCl + P(OH)_3$$

A reação só não dá o mesmo resultado com o ácido fórmico, pois o cloreto de formila, que deveria se formar, é instável:



PROPRIEDADES FÍSICAS

Os cloretos dos ácidos mais simples são líquidos (cloreto de acetila – pe = 52°C), de cheiro forte e irritante, tóxicos, insolúveis e mais densos que a água.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

Os cloretos de ácidos são mais reativos que os anidridos e *muito mais reativos que os ácidos correspondentes.* Daí serem usados em muitas reações de acilação (introdução do grupo $R - C\overset{O}{\diagdown}$) onde os ácidos falham ou dão rendimentos baixos.

As principais reações dos cloretos de ácidos são:

com a água (hidrólise): $R - CO\boxed{Cl + H} - OH \longrightarrow R - COOH + HCl$ — ácidos

com álcoois (alcóolise): $R - CO\boxed{Cl + H} - OR' \longrightarrow R - COOR' + HCl$ — ésteres

com alcóxidos: $R - CO\boxed{Cl + Na} - OR' \longrightarrow R - COOR' + NaCl$ — ésteres

com fenóis (fenólise): $R - CO\boxed{Cl + H} - OAr \longrightarrow R - COOAr + HCl$ — ésteres

com fenóxidos: $R - CO\boxed{Cl + Na} - OAr \longrightarrow R - COOAr + NaCl$ — ésteres

com amoníaco (amonólise): $R - CO\boxed{Cl + H} - NH_2 \longrightarrow R - CONH_2 + HCl$ — amidas

com aminas (aminólise): $R - CO\boxed{Cl + H} - NR'_2 \longrightarrow R - CONR'_2 + HCl$ — amidas substituídas

com sais: $R - CO\boxed{Cl + Na} - OOC - R' \longrightarrow R - CO - O - CO - R' + NaCl$ — anidridos

com o hidrogênio (redução): $R - CO\boxed{Cl + H} - H \longrightarrow R - CHO + HCl$ — aldeídos (reação de Rosenmund)

com compostos orgânicos do Cádmio: $R - CO\boxed{Cl + R' - Cd} - R' \longrightarrow R - CO - R' + R'CdCl$ — cetonas

com compostos de Grignard: $R - CO\boxed{Cl + XMg} - R' \longrightarrow R - CO - R' + MgXCl$ — cetonas (que imediatamente reagem com excesso do composto de Grignard chegando a álcoois terciários.)

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Dê os nomes oficiais e vulgares dos seguintes compostos:
   a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOCH_3$
   b) $H - COOCH(CH_3)_2$
   c) $CH_2 = CH - COOCH_3$
   d) $Br - CH_2 - COOC_2H_5$
   e) $HC(OCH_3)_3$
   f) $(CH_3)_2SO_4$
   g) $(C_2H_5O)_3PO$
   h) CH_3CH_2COCl
   i) $CCl_3 - COCl$
   j) $(C_3H_7CO)_2O$
   k) $CH_3CO - O - COC_2H_5$

2) Complete as seguintes equações, dando os nomes dos produtos orgânicos formados:
   a) cloreto de butirila + álcool isopropílico
   b) propionato de prata + brometo de etila
   c) anidrido acético + metanol
   d) acetato de etila + iodeto de metil-magnésio (+ hidrólise)
   e) formiato de metila + amoníaco
   f) butirato de metila + álcool octíclico (em meio ácido)
   g) anidrido succínico + metanol (excesso) $\xrightarrow{H^+}$
   h) anidrido propiônico + ácido clorídrico
   i) ácido oxálico + pentacloreto de fósforo (excesso)
   j) cloreto de propionila + amoníaco
   k) cloreto de butirila + etilamina
   l) cloreto de acetila + cádmio dimetila

3) Escreva as equações de hidrólise, etanólise e amonólise do:
   a) éster metílico
   b) anidrido
   c) cloreto do ácido acético

4) Como ocorrem os ésteres na natureza?

5) Esterificando-se ora o n-butanol, ora o tercio-butanol, com ácido acético, nas mesmas condições, quando obteremos maior rendimento? Por que?

6) Qual o método ótimo e específico de prepararmos ésteres metílicos, no laboratório?

7) Que é reação de saponificação e qual sua importância prática?

8) O que há de especial na reatividade do malonato de dietila e como esse fato é aproveitado?

9) Quais são os diácidos que formam anidridos cíclicos com maior facilidade?

10) Como é preparado industrialmente o anidrido acético?

11) Que são ftalimidas? Elas apresentam caráter ácido ou básico?

12) Coloque, em ordem de reatividade, os ésteres, anidridos e cloretos de ácidos.

13) Como podemos efetuar as seguintes transformações:
   a) ácido acético em cloreto de cloroacetila
   b) anidrido butírico em buteno - 1
   c) ácido acético em tercio - butanol

14) Quantas gramas de acetato de etila reagirão com 25 ml de hidróxido de sódio normal?
   (H = 1; C = 12; O = 16).

15) Como podemos distinguir quimicamente o acetato de etila de seu isômero, o ácido butírico?

Capítulo 17

COMPOSTOS HALOGENADOS

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÕES
NOMENCLATURAS
PREPARAÇÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS
USOS
CASOS PARTICULARES
- **Cloreto de etila**
- **Compostos polihalogenados**
- **Compostos aromáticos halogenados**
- **Compostos fluorados**

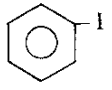
EXERCÍCIOS

COMPOSTOS HALOGENADOS

DEFINIÇÃO

São compostos que resultam da substituição de um ou mais hidrogênios, de um hidrocarboneto, por átomos de halogênios.

Exemplos:

$CH_3 - CH_2Cl$ $\qquad$ $CHBr_3$ $\qquad$ 

CLASSIFICAÇÕES

1) Quanto ao halogênio

Os derivados halogenados podem ser *cloretos, brometos* ou *iodetos*. Dos cloretos para os iodetos aumenta, em geral, a reatividade, mas aumenta também o preço (de um modo geral os derivados halogenados constituem "matéria prima" mais cara que os álcoois, por exemplo). Os fluoretos constituem uma "classe a parte", pois sua preparação e propriedades diferem bastante dos cloretos, brometos ou iodetos.

Podemos classificá-los também em derivados *mono, di, tri, ..., polihalogenados*, de acordo com o número de átomos de halogênios presentes: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

2) Quanto ao radical orgânico

Temos aqui as classificações usuais em:

– derivados halogenados *alifáticos, alicíclicos* e *aromáticos.*

– derivados halogenados *saturados* e *insaturados*, etc.

Em particular é fundamental a divisão em *derivados halogenados alifáticos saturados* (*haletos de alquila*: RX) e *derivados halogenados aromáticos* (haletos de arila: ArX) pois são duas classes importantíssimas e de obtenção e reatividade bem diferentes (isto lembra as diferenças existentes entre álcoois e fenóis).

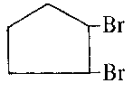
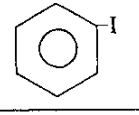
Nos haletos alifáticos ainda devemos considerar a classificação em *haletos primários, secundários* e *terciários*, conforme o halogênio se situe em carbono primário, secundário ou terciário respectivamente. Isto é importante, pois a reatividade aumenta, em geral, na seqüência mencionada (como aliás aconteceu também com os álcoois).

Neste capítulo iremos falar especialmente dos *haletos de alquila.*

NOMENCLATURAS

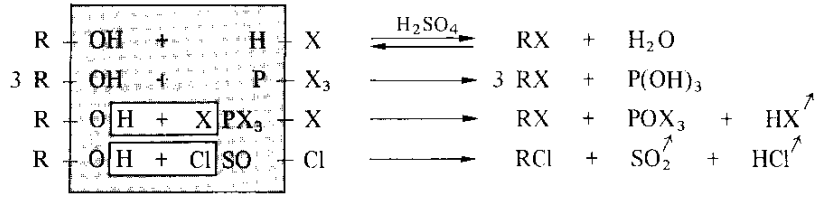
A *nomenclatura oficial* considera o halogênio apenas como sendo uma ramificação presa à cadeia principal, que, como de hábito, deverá ser a mais longa e ter a numeração mais simples (notem que um halogênio não é considerado um "radical funcional").

A *nomenclatura vulgar* é semelhante à dos *ésteres* e é feita então com as palavras *fluoreto, cloreto, brometo* e *iodeto.*

Haleto	Nome oficial	Nome vulgar
$CH_3 - CH_2Cl$	cloroetano	cloreto de etila
$CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{CH}} - CH_3$	2 - bromopropano	brometo de isopropila
$CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle I}{\underset{\vert}{C}}}} - CH_3$	2 - metil – 2 - iodopropano	iodeto de terc-butila
CH_3F	fluormetano	fluoreto de metila
$CHCl_3$	triclorometano	clorofórmio
$CH_2 = CCl_2$	1, 1 - dicloroeteno	cloreto de vinilideno
$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}} = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}$	1, 2 - dicloroeteno	cloreto de vinileno
	1, 2 - dibromo – ciclopentano	———
	iodobenzeno	iodeto de fenila

PREPARAÇÃO

1) A partir de álcoois (ou fenóis)



Estas reações já foram vistas no estudo dos álcoois e constituem métodos econômicos de obtenção dos haletos, uma vez que os álcoois iniciais são, em geral, mais baratos que os haletos produzidos.

A primeira reação é a mais difícil, sendo inclusive *reversível*. Aí, como já vimos, a ordem de reatividade é HI > HBr > HCl; e no tocante aos álcoois: terciários > secundários > primários (os terciários produzem muito alcenos).

As três reações seguintes são mais fáceis e se aplicam também aos fenóis.

2) A partir de hidrocarbonetos

a) *Por meio de reações de substituição*

– *em alcanos* (em temperaturas elevadas):

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_4$$

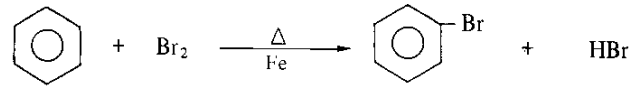
As reações mais importantes são as de *cloração* dos alcanos mais simples (metano principalmente), uma vez que os produtos clorados são usados como *solventes*. A reação produz uma mistura de produtos, mono, di, tri, ..., polihalogenadas, surgindo então o problema de separá-los por meio de destilação fracionada.

em hidrocarbonetos insaturados

$$CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500°C} \underset{\text{cloreto de alila}}{ClCH_2 - CH = CH_2} + HCl$$

Estas reações só interessam em certos casos particulares como o acima mencionado.

– *em hidrocarbonetos aromáticos*



Nos aromáticos essas reações são importantíssimas.

b) *Por meio de reações de adição*

Podemos adicionar halogênio ou ácido halogenídrico a compostos com duplas ou triplas ligações (lembramos que a adição de ácido halogenídrico deverá obedecer à regra de Markownikoff):

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl}{CH_2} - \underset{Cl}{CH_2}$$

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Cl$$

$$CH \equiv CH \xrightarrow{+Cl_2} \underset{Cl}{CH} = \underset{Cl}{CH} \xrightarrow{+Cl_2} \underset{Cl}{\overset{Cl}{CH}} - \underset{Cl}{\overset{Cl}{CH}}$$

$$CH \equiv CH \xrightarrow{+HCl} CH_2 = CHCl \xrightarrow{+HCl} CH_3 - CHCl_2$$

Entretanto, pela regra de Markownikoff:

$$CH_3 - CH = CH_2 + HCl \begin{cases} \xrightarrow{\text{sim}} CH_3 - \underset{Cl}{CH} - CH_3 \\ \xrightarrow{\text{não}} CH_3 - CH_2 - CH_2Cl \end{cases}$$

3) A partir de haletos, trocando-se um halogênio por outro

Para a obtenção de iodetos podemos usar a **reação de Finkelstein**.

$$RCl \text{ (ou } RBr) + NaI \xrightarrow{\text{acetona}} RI + NaCl$$

Os fluoretos, que são difíceis de obter por reação direta, são obtidos a partir de outros haletos, como por exemplo:

$$C_2H_5Br + AgF \longrightarrow C_2H_5F + AgBr$$

PROPRIEDADES FÍSICAS

Os haletos mais simples são gases: CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5F e C_2H_5Cl. A medida que a massa molecular aumenta, eles passam a se apresentar no estado líquido e posteriormente no estado sólido.

Os haletos mais comuns e importantes são líquidos incolores, de cheiro agradável porém tóxicos, insolúveis em água mas solúveis em solventes orgânicos.

Os haletos líquidos são "líquidos normais", ou seja não apresentam associação molecular (ao contrário dos álcoois por exemplo). Por isso, eles apresentam pontos de ebulição "normais" – assim por exemplo, os cloretos têm pontos de ebulição próximos aos alcanos de mesma massa molecular. Também por isso, seus pontos de ebulição aumentam normalmente com o aumento de massa molecular, o que pode ser causado seja pelo aumento do radical orgânico, seja pelo aumento da massa do halogênio; conseqüentemente o ponto de ebulição aumenta ao passarmos dos *fluoretos*, para *cloretos*, para *brometos* e para *iodetos*; aumenta também passando-se de um *mono*, para um *di*, para um *tri*, ... e para um *polihaleto*.

Dos haletos, os monofluoretos e monocloretos são menos densos que a água; já os brometos e iodetos são mais densos; os polihaletos, em geral, são bastante densos; em particular, o CH_2I_2 é o líquido de maior densidade (d = 3,32 g/ml) conhecido na Química Orgânica (ele é usado como "líquido de contraste" no estudo de minerais ao microscópio).

PROPRIEDADES QUÍMICAS

Os haletos de alquila são muito reativos e a *partir deles podemos obter praticamente todas as outras funções orgânicas*. Isto os torna importantíssimos nas "Sínteses Orgânicas"; a única dificuldade, que limita o emprego mais amplo (e mesmo industrial) dos haletos é o seu *preço*, que é mais elevado que o de outras "matérias primas", como por exemplo os álcoois.

A grande reatividade dos haletos de alquila é explicada pela forte polaridade da molécula, que é causada pelo fato do halogênio ser muito mais eletronegativo do que o carbono. O halogênio irá então "puxar" elétrons para si (efeito indutivo negativo (-I)):

$$R_3C \overset{+\delta}{\longrightarrow} \overset{-\delta}{Cl}$$

A molécula fica então polarizada e poderá sofrer uma reação de **substituição nucleófila (S_N)**, que como já vimos poderá seguir um mecanismo **monomolecular (S_N1)** e **bimolecular (S_N2)**. Assim, por exemplo, sob ação do reagente nucleófilo OH^-, proveniente de uma base, podemos ter:

$$\underset{\text{haleto}}{R_3CCl} + OH^- \longrightarrow \underset{\text{álcool}}{R_3COH} + Cl^-$$

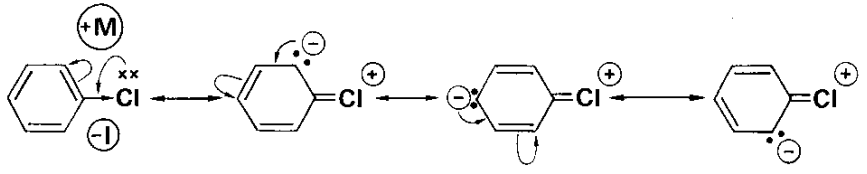
que poderá ser:

S_N1 $\left\{ \begin{array}{l} R_3CCl \xrightarrow{\text{lenta}} R_3C^{\oplus} + Cl^{\ominus} \\ R_3C^{\oplus} + OH^{\ominus} \xrightarrow{\text{rápida}} R_3COH \end{array} \right\}$ em duas etapas

S_N2 $\left\{ HO^{\ominus} + R_3CCl \rightarrow \underset{\text{estado intermediário}}{[HO \cdots R_3C \cdots Cl]} \rightarrow R_3COH + Cl^- \right\}$ em uma etapa

Estas substituições nucleófilas são de grande importância no estudo dos haletos de alquila.

Neste particular, os haletos aromáticos são menos reativos, pois o efeito indutivo (-I) é contrabalançado pelo *efeito mesomérico positivo* (+M), que aparece devido à ressonância de um par eletrônico livre do halogênio com o anel aromático:



isto faz com que diminua a polaridade e conseqüentemente a reatividade da molécula.

1) Reações de substituição

R – X + Na	OH (aq)	⟶	ROH + NaX
	hidróxido alcalino		álcool
R – X + Na	SH (aq)	⟶	RSH + NaX
	sulfeto ácido		tio-álcool
R – X + Na	OR'	⟶	R – O – R' + NaX (Williamson)
	alcoóxido		éter
R – X + Na	SR'	⟶	R – S – R' + NaX
	tio-alcoóxido		tio-éter
R – X + Na (Ag)	OOC – R'	⟶	ROOC – R' + NaX (ou AgX)
	sal		éster
R – X + Na	C ≡ CR'	⟶	RC ≡ CR' + NaX
	acetileto		alcino
R – X + Na	CN	⟶	RCN (pouco RNC) + NaX
	cianeto		nitrila isonitrila
R – X + Ag	NC	⟶	RNC (pouco RCN) + AgX
	isocianeto		isonitrila nitrila
R – X + Na	ONO	⟶	RONO (pouco RNO_2) + NaX
	nitrito		nitrito nitro-composto
R – X + Ag	ONO	⟶	RNO_2 (pouco RONO) + AgX
	nitrito		nitro-composto nitrito
R – X + N	NH_2	⟶	R – NH_2 + HX
	amoníaco		amina primária
R – X + H	NHR	⟶	R_2NH + HX
	amina primária		amina secundária
R – X + H	NR_2	⟶	R_3N + HX
	amina secundária		amina terciária
R – X +	NR_3	⟶	$[R_4N]^{\oplus}X^{\ominus}$
	amina terciária		sal de amônio quaternário (semelhante a NH_4X)

reações em seqüência (método de Hoffmann)

2) Reações de eliminação

Há formação de compostos insaturados:

$$R-\underset{H}{CH}-\underset{X}{CH}-R' \xrightarrow[\text{álcool}]{KOH} R-CH=CH-R' + HX$$

Como aconteceu com os álcoois, estas eliminações obedecem à **regra de Saytzeff**: junto com o halogênio, sairá o hidrogênio do carbono menos hidrogenado.

$$R-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{\text{sim}} R-CH=CH-CH_3 \\ \xrightarrow{\text{não}} R-CH_2-CH=CH_2 \end{cases}$$

As *reações de eliminação* estão sempre "concorrendo" com as *reações de substituição* vistas no item anterior:

$$R-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{KOH/\text{álcool}} R-CH=CH-CH_3 \ (\text{reação de eliminação}) \\ \xrightarrow{KOH/\text{água}} R-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \ (\text{reação de substituição}) \end{cases}$$

Conforme as condições irá "predominar" a eliminação ou a substituição. Como regra geral podemos dizer que a facilidade de "eliminação" aumenta:

- passando-se de haletos primários, para secundários e para terciários (aqui praticamente só há eliminação)
- à medida que empregamos bases mais fortes; daí o uso de Ag_2O (base fraquíssima) quando queremos evitar as reações de eliminação:

$$RX \xrightarrow[(\cong AgOH)]{Ag_2O \text{ úmido}} ROH \quad (\text{álcool})$$

$$RX \xrightarrow{Ag_2O \text{ seco}} R-O-R \quad (\text{éter})$$

3) Adição de metais

$$CH_3Br + Mg \xrightarrow[\text{seco}]{\text{éter}} \underset{\text{brometo de metil-magnésio}}{CH_3MgBr} \quad (\text{composto de Grignard})$$

$$CH_3Br + Zn \xrightarrow[\text{seco}]{\text{éter}} \underset{\text{brometo de metil-zinco}}{CH_3ZnBr}$$

Estes compostos "organo-metálicos" (especialmente os Compostos de Grignard) são muito reativos e se prestam a inúmeras "Sínteses Orgânicas".

A reatividade dos compostos de Grignard é explicada pela polaridade da molécula, que possibilita uma fraca dissociação:

$$RMgX \rightleftharpoons R^{\ominus} + {}^{\oplus}MgX$$

forma-se então um íon orgânico contendo um carbono negativo (íon de carbânio),

que irá atacar regiões positivas de outras moléculas (ataque nucleófilo). Notem que, ao iniciarmos este capítulo, nós falamos em íon de carbônio (+); agora estamos falando em íon de carbânio (–); estas duas alternativas abrem uma frente enorme de sínteses, a partir dos haletos orgânicos.

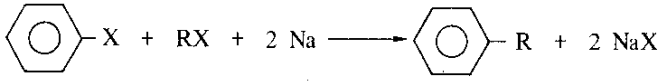
4) Formação de hidrocarbonetos

Além das reações de eliminação que nos permitem chegar a hidrocarbonetos insaturados, dispomos de vários caminhos que, partindo dos haletos, nos levam aos hidrocarbonetos:

– *síntese de Wurtz*:

$$2\ RX + 2\ Na \longrightarrow R - R + 2\ NaX$$

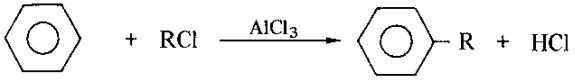
– *síntese de Wurtz-Fittig* (variante da anterior, para aromáticos)



– *reação com compostos de Grignard*:

$$RX + R'MgX \longrightarrow R - R' + MgX_2$$

– *síntese de Friedel-Crafts* (para aromáticos):



– *redução dos haletos*, por meio de H_2/Pt, Na/álcool, HI ou $LiAlH_4$:

$$RX + H_2 \xrightarrow{Pt} RH + HX$$

$$RX + 2\,[H] \xrightarrow{Na/álcool} RH + HX$$

$$RX + HI \longrightarrow RH + IX$$

$$4\ RX + LiAlH_4 \longrightarrow 4\ RH + LiX + AlX_3$$

USOS

Os principais usos dos compostos halogenados são:

1) Em "Sínteses Orgânicas":

Dada sua grande reatividade, os compostos halogenados constituem excelente ponto de partida para a preparação de inúmeros outros compostos orgânicos. O preço elevado dos compostos halogenados, no entanto, limita um pouco seu emprego industrial.

2) Como solventes:

Especialmente os compostos polihalogenados são bons solventes para óleos e gorduras; assim por exemplo o tricloro-etileno ($CHCl = CCl_2$) é usado para "desengraxar" metais; o tetracloroetileno ($CCl_2 = CCl_2$) para lavagem de roupas "a seco"; etc. A grande vantagem desses solventes está no fato de não serem inflamáveis, ao contrário dos derivados da gasolina; no entanto, eles são mais ou menos tóxicos..

CASOS PARTICULARES

CLORETO DE ETILA

É um gás incolor, de cheiro agradável, de fácil liquefação (pe = 12°C), insolúvel em água mas solúvel em solventes orgânicos.

É preparado pelas reações:

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2Cl$$

$$CH_3 - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{400°C} CH_3 - CH_2Cl + HCl$$

$$CH_3 - CH_2OH + HCl \xrightarrow[140°C/2\ atm]{ZnCl_2} CH_3 - CH_2Cl + H_2O$$

É muito usado:

– em sínteses orgânicas

– como anestésico

– na fabricação de "lança-perfume"

– na produção de chumbo-tetraetila, usado como "antidetonante" na gasolina:

$$4\ C_2H_5Cl + 4\ NaPb \longrightarrow \underset{\text{chumbo tetraetila}}{Pb(C_2H_5)_4} + 4\ NaCl + 3\ Pb$$

(liga metálica)

COMPOSTOS POLIHALOGENADOS

Os mais importantes são os cloretos contendo um ou dois átomos de carbono na molécula: $CHCl_3$, CCl_4, $CCl_3 - CCl_3$, $CCl_2 = CCl_2$, etc.

Por cloração sucessiva do metano obtemos:

$$CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$$

Como é difícil controlar a reação, de modo a "parar" numa das etapas intermediárias, e como também é difícil separar os vários compostos formados, prefere-se "forçar" a reação para ela chegar ao seu final; temos então o tetracloreto de carbono (CCl_4), que é um líquido incolor, de cheiro agradável, insolúvel e mais denso que a água e muito empregado como *solvente* e na *extinção de incêndios.*

Por redução do tetracloreto de carbono, chegamos ao clorofórmio:

$$CCl_4 + 2\,[H] \xrightarrow{Fe/HCl} CHCl_3 + HCl$$

O clorofórmio é também um líquido incolor, de cheiro agradável, insolúvel e mais denso que a água e muito empregado como *solvente* e como *anestésico.*

Por analogia ao clorofórmio, temos o bromofórmio ($CHBr_3$) e o iodofórmio (CHI_3), muito usados em medicina e obtidos pela "reação de haloformio", vista no capítulo de aldeídos e cetonas.

Por cloração sucessiva do acetileno temos:

$$CH \equiv CH \longrightarrow CHCl = CHCl \longrightarrow CHCl_2 - CHCl_2$$

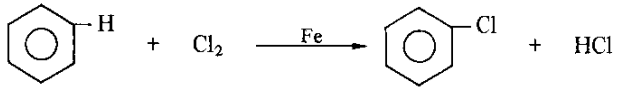
Deste último podemos retirar HCl, e tornar a acrescentar cloro, de modo a obter compostos do tipo

$$CHCl = CCl_2,\ CHCl_2 - CCl_3,\ CCl_2 = CCl_2,\ CCl_3 - CCl_3$$

que são muito usados como solventes industriais.

COMPOSTOS AROMÁTICOS HALOGENADOS

Já vimos que é possível *substituir* um ou mais hidrogênios, de um anel aromático, por cloro ou bromo:

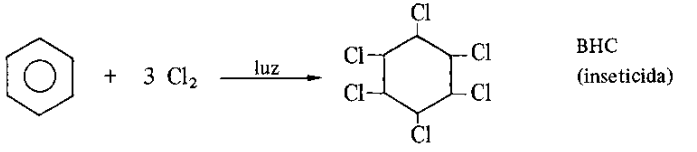


clorobenzeno (idem para bromobenzeno)

Para o iodobenzeno, esta reação direta não ocorre; fazemos então:

anilina — sulfato ácido de diazônio — iodo-benzeno

É possível também haver *adição* de cloro ao anel, que deixará então de ser aromático.



BHC (inseticida)

O halogênio, ligado diretamente ao anel aromático, é muito menos reativo que o halogênio ligado a uma cadeia ou anel não aromático. Mesmo assim, os haletos aromáticos se prestam a inúmeras "sínteses orgânicas", como por exemplo, a transformação do clorobenzeno em fenol, a formação de compostos de Grignard, etc.

Em particular, compostos aromáticos policlorados são muito usados como *inseticidas* (BHC, DDT, lindane, dieldrin, etc) e como *medicamentos* (cloromicetina).

COMPOSTOS FLUORADOS

A "Química" dos compostos orgânicos fluorados é bem diferente da "Química" dos demais compostos orgânicos halogenados e só se desenvolveu em anos mais recentes.

O fluor é de reatividade muito grande e não pode ser usado diretamente na produção de compostos fluorados, sob pena de decompor a substância orgânica, causando inclusive explosões:

$$CH_4 + F_2 \longrightarrow C + 2\,H_2F_2$$

Por este motivo os compostos fluorados são obtidos indiretamente, a partir de outros compostos halogenados:

$$C_2H_5Br + AgF \longrightarrow C_2H_5F + AgBr$$

$$3\,CCl_4 + 2\,SbF_3 \xrightarrow{SbCl_5} 3\,CCl_2F_2 + 2\,SbCl_3$$

Compostos monofluorados são mais ou menos reativos. Compostos polifluorados são, contudo, pouco reativos e conseqüentemente muito estáveis.

O CCl_2F_2 obtido na última equação é um gás incolor, inodoro, não-tóxico, não-inflamável, muito usado como "*gás de refrigeração*" e conhecido pelo nome comercial de freon - 1 2.

Compostos polifluorados são usados também como:

– lubrificantes inertes: $CF_3(CF_2)_4CF_3$ perfluorhexano

– plásticos de alta resistência química: $(-CF_2-CF_2-)_n$ tefon.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Escreva as fórmulas estruturais e dê os nomes oficiais dos quatro dicloropropanos.

2) Dê os nomes oficiais e vulgares dos seguintes compostos halogenados:

a) $CH_3 - CHBr - CH_3$

b) $(CH_3)_2CH - CH_2Cl$

c) CH_2Cl_2

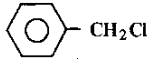
d) CCl_4

e) CCl_2F_2

f) $CH_2 = CHCl$

g) $CH_2 = CH - CH_2Br$

h)

i) 

3) Complete as equações:

a) butanol secundário + cloreto de tionila

b) isobutanol + ácido bromídrico $\xrightarrow{\Delta}$ (2 produtos)

c) etano + cloro $\xrightarrow{\Delta}$

d) benzeno + cloro $\xrightarrow[Fe]{\Delta}$

e) buteno - 1 + ácido bromídrico ⟶

f) cloreto de n-propila + iodeto de sódio $\xrightarrow{\text{acetona}}$

4) Ordene, segundo pontos de ebulição crescentes, os seguintes compostos, dos quais damos os pesos moleculares, entre parêntesis:
metano (PM = 16),
hexano (PM = 86),
cloreto de metila (PM ≅ 50),
cloreto de etila (PM ≅ 64) e
etanol (PM = 46).
Explique a razão desta ordenação.

5) Ordene os seguintes compostos, de acordo com densidades crescentes: água, cloreto de n-butila, fluoreto de n-butila, diiodometano, clorofórmio.

6) Como se explica a grande reatividade dos haletos de alquila? Por que os haletos de arila são menos reativos?

7) Complete as seguintes equações, dando os nomes e indicando as funções dos compostos orgânicos formados:

a) brometo de metila + acetileto monossódico ⟶

b) 2 - bromo – propano + cianeto de sódio ⟶

c) cloreto de etila + acetato de sódio

d) iodeto de etila + metóxido de potássio ⟶

e) brometo de benzila + sulfeto ácido de sódio ⟶

f) 2, 2 - dicloro – propano + + NaOH (aq) ⟶

g) 2, 2 - dicloro – propano + + KOH (alc) ⟶

h) brometo de metila + bromobenzeno + + sódio ⟶

i) iodeto de etila + amoníaco ⟶

j) brometo de n-propila + óxido de prata (seco) ⟶

k) iodeto de metila + magnésio (em éter seco) ⟶

l) brometo de etila + brometo de metil – magnésio ⟶

m) brometo de isobutila + hidreto de lítio e alumínio ⟶

8) Como podemos transformar:

a) acetileno em 1, 1 - dicloro – etano

b) acetileno em 1, 2 - dicloro – etano

c) acetileno em 1, 1, 2 - tricloro – etano

d) acetileno em 1, 1, 2, 2 - tetracloro – etano

e) propeno em 1, 2 - difluorpropano

f) eteno em cianeto de etila

9) Qual o emprego importante do cloreto de etila, no setor da produção da gasolina.

10) Como é preparado, industrialmente, o clorofórmio?

11) De um modo geral, quais são as principais aplicações dos derivados halogenados dos hidrocarbonetos?

12) Como são preparados o cloro-, bromo- e iodo-benzeno?

13) Como é obtido industrialmente o BHC?

14) O que caracteriza a obtenção dos derivados fluorados dos hidrocarbonetos? No que são eles empregados?

Capítulo 18

COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

AMINAS
AMIDAS
NITRILAS
ISONITRILAS
NITROCOMPOSTOS
- DEFINIÇÃO
- CLASSIFICAÇÕES
- NOMENCLATURAS
- PREPARAÇÃO
- PROPRIEDADES FÍSICAS
- PROPRIEDADES QUÍMICAS
- USOS
- CASOS PARTICULARES

EXERCÍCIOS

COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

COMPOSTOS "DERIVADOS" DO AMONÍACO

AMINAS São compostos "derivados" do NH_3 pela substituição de um, dois ou três hidrogênios por radicais alquila ou arila:

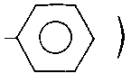
amoníaco — amina primária — amina secundária — amina terciária

OBSERVAÇÕES:

IMINAS

Derivam do NH_3 ou de uma amina primária pela substituição de dois hidrogênios por um radical bivalente:

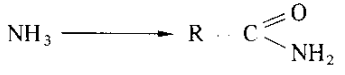
$R - CH = NH$ ou $R - CH = N - R'$

(bases de Schiff: $R - CH = N -$ )

AMINAS CÍCLICAS

Como a piridina e outras serão estudadas no capítulo de **heterocíclicos.**

AMIDAS Derivam do NH_3 pela substituição de um, dois ou três hidrogênios por um radical acila.

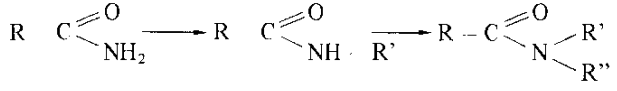


amidas

OBSERVAÇÕES:

AMIDAS N-SUBSTITUÍDAS

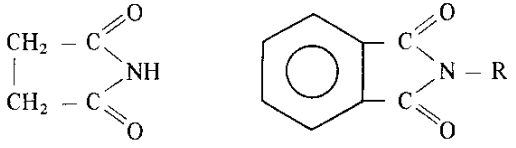
Derivam das amidas pela substituição de um ou dois hidrogênios do grupo NH_2 por radicais alquila ou arila (daí o nome "N-substituídas").



amida simples — amida N-monossubstituída — amida N-N-dissubstituída

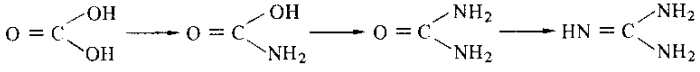
IMIDAS

Derivam do NH_3 ou de uma amina primária pela substituição de dois hidrogênios por um radical ácido bivalente.



AMIDAS DERIVADAS DO ÁCIDO CARBÔNICO

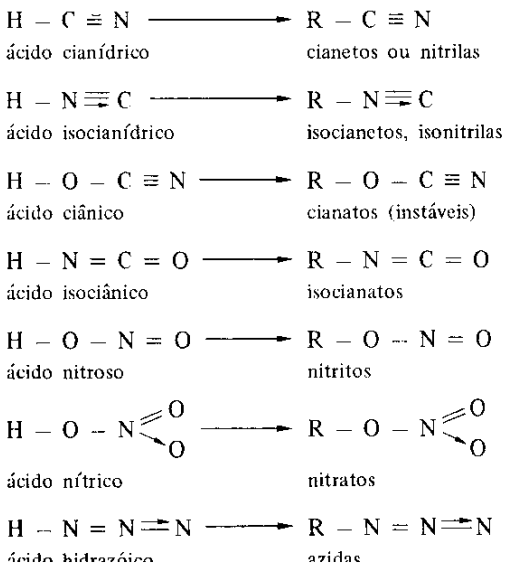
São importantes por si, e por seus derivados:



ácido carbônico — ácido carbâmico — uréia — guanidina

COMPOSTOS "DERIVADOS" DE ÁCIDOS INORGÂNICOS NITROGENADOS

Podem ser considerados "ésteres" dos ácidos correspondentes:



ácido cianídrico — cianetos ou nitrilas

ácido isocianídrico — isocianetos, isonitrilas ou carbilaminas

ácido ciânico — cianatos (instáveis)

ácido isociânico — isocianatos

ácido nitroso — nitritos

ácido nítrico — nitratos

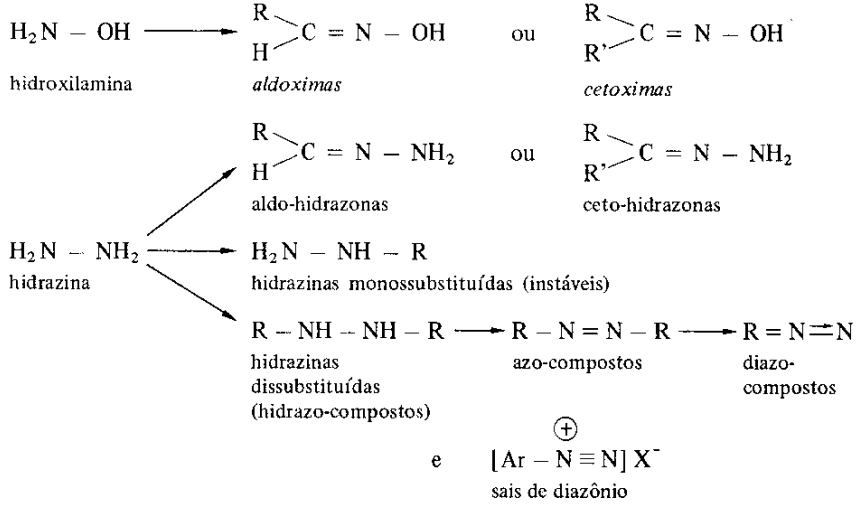
ácido hidrazóico — azidas

NITROSO E NITRO–COMPOSTOS

$R - NO$ nitroso-composto

$R - NO_2$ nitro-composto (é isômero do nitrito)

COMPOSTOS "DERIVADOS" DA HIDROXILAMINA E DA HIDRAZINA



hidroxilamina — *aldoximas* — ou — *cetoximas*

aldo-hidrazonas — ou — ceto-hidrazonas

hidrazina

$H_2N - NH - R$ hidrazinas monossubstituídas (instáveis)

hidrazinas dissubstituídas (hidrazo-compostos) — azo-compostos — diazo-compostos

e $[Ar - N \equiv N]\ X^{\ominus}$ sais de diazônio

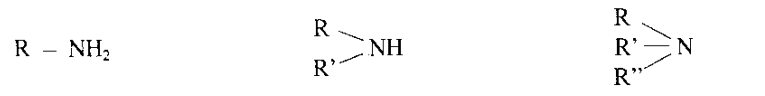
AMINAS

DEFINIÇÃO

Como já dissemos, são compostos derivados do NH_3 pela substituição de um, dois ou três hidrogênios por radicais alquila ou arila.

CLASSIFICAÇÕES

1) De acordo com o número de hidrogênios que foram substituídos no amoníaco:

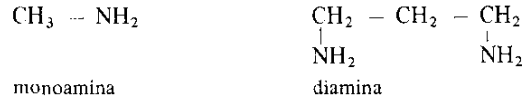


aminas primárias | aminas secundárias | aminas terciárias

2) De acordo com o radical orgânico:

amina alifática | amina aromática

3) De acordo com o número de átomos de nitrogênio na molécula:



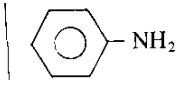
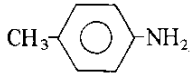
monoamina | diamina

NOMENCLATURAS

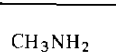
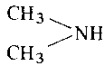
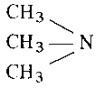
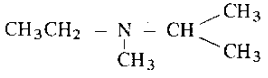
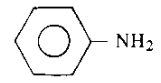
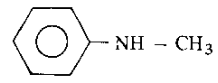
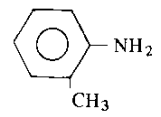
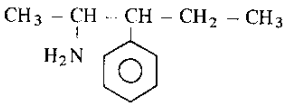
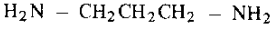
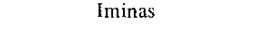
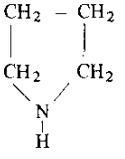
A nomenclatura oficial é feita com os nomes dos radicais ligados ao átomo de nitrogênio, seguidos da palavra **amina**. Havendo perigo de confusões, precede-se da letra **N** (*N* maiúsculo, significando *nitrogênio*) os nomes dos radicais que estão ligados diretamente ao nitrogênio.

Em moléculas muito complicadas, a nomenclatura oficial chama o radical NH_2 de **amino**, considerando-o como ramificação da cadeia principal.

Para aminas aromáticas, são comuns nomes vulgares, como:

 anilina,  p-toluidina, etc.

Exemplos:

Amina	Nome oficial	Nome vulgar
	metilamina	
	dimetilamina	
	trimetilamina	
	metil – etil – isopropil-lamina	
	fenilamina	anilina
	N - metil – fenilamina	N - metil – anilina
	o - metil – fenilamina	o - toluidina (o - amino tolueno)
	2 - amino – 3 - fenil – pentano	
	1, 3 - diamino – propano	trimetilenodiamina
Iminas		
	etilidenoimina	
	1, 4 - butilenoimina	tetrametilenoimina

PREPARAÇÃO

As aminas ocorrem em muitas plantas, na forma de alcalóides, como por exemplo, quinina, morfina, nicotina. Na decomposição de plantas e animais libertam-se aminas; um exemplo é o "cheiro de peixe podre" que notamos na decomposição desses animais.

As aminas podem ser preparadas:

1) Por alquilação do amoníaco (reação de Hoffmann):

$$RX + NH_3 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{amina primária}}{R - NH_2} + HX$$

$$RX + R - NH_2 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{amina secundária}}{R_2NH} + HX$$

$$RX + R_2NH \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{amina terciária}}{R_3N} + HX$$

$$RX + R_3N \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{sal de amônio quaternário}}{[R_4N]^{\oplus}X^{\ominus}}$$

Esta reação produz, portanto, uma mistura de aminas primária, secundária, terciária, que são em geral de difícil separação.

2) Por aminação redutiva de aldeídos e cetonas

$$\underset{\text{aldeído}}{R - C(=O)H} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{instável}}{\left[R - C(OH)H - NH_2\right]} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{instável}}{\left[R - CH = NH\right]} \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{amina primária}}{R - CH_2 - NH_2}$$

A reação é efetuada a 200°C, 100 atm e na presença de níquel como catalisador. Os aldeídos aromáticos são os que reagem mais facilmente. Como a amina primária obtida pode continuar reagindo com o aldeído, nós iremos obter, no final, uma mistura de aminas primária, secundária e terciária.

3) Por redução de vários compostos nitrogenados

$$\underset{\text{nitrila}}{R - C \equiv N} + 4\,[H] \longrightarrow \underset{\text{amina primária}}{R - CH_2 - NH_2}$$

$$\underset{\text{isonitrila}}{R - N \equiv C} + 4\,[H] \longrightarrow \underset{\text{amina secundária}}{R - NH - CH_3}$$

$$\underset{\text{oxima}}{R - CH = N - OH} + 4\,[H] \longrightarrow \underset{\text{amina primária}}{R - CH_2 - NH_2} + H_2O$$

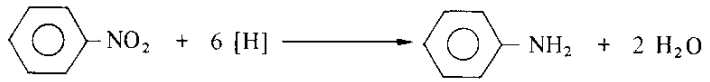
$$\underset{\text{hidrazona}}{R - CH = N - NH_2} + 4\,[H] \longrightarrow \underset{\text{amina primária}}{R - CH_2 - NH_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{amida}}{R - C(=O)NH_2} + 4\,[H] \longrightarrow \underset{\text{amina primária}}{R - CH_2 - NH_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{amida N-substituída}}{R - C(=O)NHR'} + 4\,[H] \longrightarrow \underset{\text{amina secundária (ou terciária)}}{R - CH_2 - NHR} + H_2O$$

$$\underset{\text{nitro-composto}}{R - NO_2} + 6\,[H] \longrightarrow \underset{\text{amina primária}}{R - NH_2} + 2\,H_2O$$

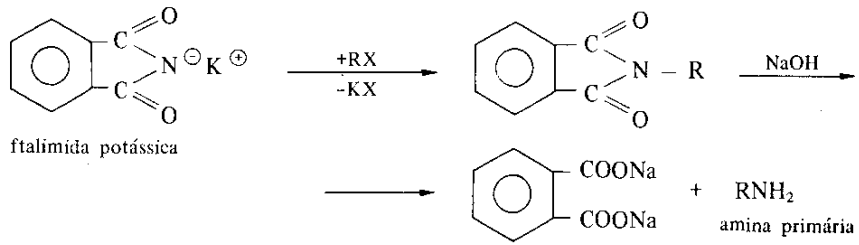
Esta última reação é muito importante para a obtenção de aminas aromáticas, como por exemplo:



nitrobenzeno — anilina

A anilina e outras aminas aromáticas são importantíssimas na obtenção de corantes orgânicos.

4) Síntese de Gabriel (para aminas primárias):



ftalimida potássica — amina primária

5) Rearranjo de Hoffmann (para aminas primárias):

$$\underset{\text{amida}}{R - C(=O)NH_2} \xrightarrow[\text{(ou } Br_2 + NaOH)]{NaOBr} R - C(=O)NHBr \xrightarrow{NaOH} \underset{\boxed{\text{isocianato}}}{R - N = C = O} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{amina primária}}{R - NH_2} + Na_2CO_3$$

Conseqüentemente a reação pode ser iniciada a partir do isocianato. Notem que, no global, a reação está diminuindo um átomo de carbono na cadeia orgânica.

PROPRIEDADES FÍSICAS

A metilamina (e também dimetil e trimetilaminas) e a etilemina são gases; da propil a dodecilamina são líquidos e daí para diante são sólidos. As aminas mais simples são incolores e têm cheiro forte que lembra, às vezes, o amoníaco e outras vezes "cheiro de peixe".

Se compararmos as polaridades das moléculas abaixo, notaremos o seguinte:

$R-OH$	$R-NH_2$	$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!NH$	$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N$
álcool	amina primária	amina secundária	amina terciária

a polaridade decresce →

No mesmo sentido decresce então a tendência de formar "pontes de hidrogênio" (a amina terciária não pode formar pontes de hidrogênio). Conseqüentemente, em igualdade de massa molecular, os pontos de ebulição decrescem no mesmo sentido.

Devido ao seu *caráter básico* (que será detalhado mais adiante) as aminas são mais solúveis em água que os álcoois; assim por exemplo, o $C_6H_{13}NH_2$ é totalmente solúvel em água, enquanto o $C_6H_{13}OH$ só é parcialmente solúvel. Ainda devido seu caráter básico, as aminas são ainda mais solúveis em soluções aquosas ácidas, e menos solúveis em soluções básicas.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

1) Caráter básico

As aminas têm caráter básico fraco, que deriva e é idêntico ao caráter básico do amoníaco. Daí o fato das aminas serem consideradas as **bases da química orgânica**. Comparemos por exemplo:

AMONÍACO

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^{\oplus}OH^{\ominus}$ hidróxido de amônio (base)

$\downarrow +HCl\ (-H_2O)$

$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^{\oplus}Cl^{\ominus}$ cloreto de amônio (sal)

AMINA

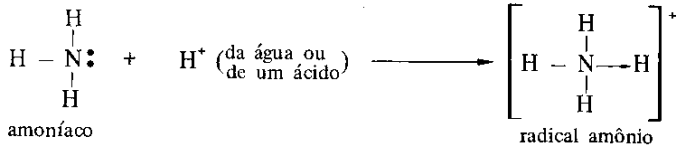
$CH_3-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-NH_3^{\oplus}OH^{\ominus}$ hidróxido de metil-amônio (base)

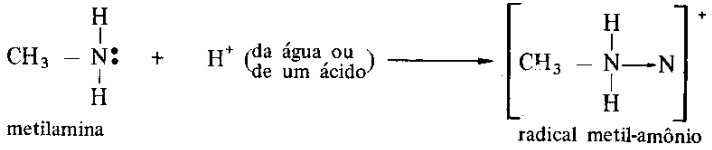
$\downarrow +HCl\ (-H_2O)$

$CH_3-NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$

cloreto de metil-amônio
ou cloridrato de metil-amina (sal)

O motivo destas reações é sempre o mesmo e se deve ao *par eletrônico livre* que existe no amoníaco e nas aminas (bases de Lewis) e que irá se ligar dativamente a um próton ou a um ácido de Lewis:





Como acontece com o NH_4OH, os hidróxidos das aminas são instáveis e só existem em solução aquosa. Já os sais das aminas, como acontece com os sais de amônio, são sólidos, brancos, cristalinos, solúveis em água e são decompostos por bases fortes:

$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + NH_4OH \xrightarrow{\Delta} NH_3 + H_2O$

$RNH_3Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + RNH_3OH \xrightarrow{\Delta} RNH_2 + H_2O$

As aminas alifáticas primárias são, em geral, bases mais fortes que o amoníaco. Isto é explicado pelo efeito indutivo positivo (+I) do grupo alquila, que "empurrando" elétrons para o grupo amino $R \rightarrow NH_2$, aumentará a densidade eletrônica no nitrogênio e facilitará, em conseqüência, a "captura" do próton, $R-NH_3^{\oplus}$. As aminas alifáticas secundárias são bases ainda mais fortes, pois agora temos dois efeitos (+I): $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!NH$. Nesta linha de raciocínio, as aminas alifáticas terciárias deveriam ser ainda mais fortes; isto porém não ocorre; a explicação é a seguinte: a existência de três grupos alquila (R), muito maiores que o hidrogênio, em volta do nitrogênio $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N-R$, deixa "pouco espaço" livre para a aproximação e a fixação do próton, dificultando a reação de formação do $R_3NH^{\oplus}$. Este fenômeno é conhecido, em Química Orgânica, pelo nome de

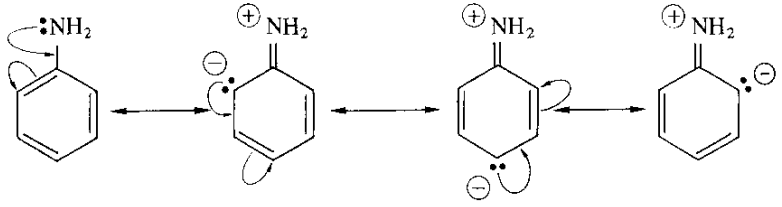
impedimento espacial ou **impedimento estérico**. Notem ainda, que as coisas tornar-se-ão mais difíceis se, no lugar do H^+, usarmos um ácido de Lewis também volumoso, como por exemplo, $AlCl_3$ ou BF_3.

Em resumo, tratando-se de *aminas alifáticas* podemos dizer que, embora todas sejam bases fracas, a "força básica" aumenta, normalmente, na ordem:

amina terciária $<$ NH_3 $<$ amina primária $<$ amina secundária

aumento da "força básica" ⟶

As aminas aromáticas são bases fraquíssimas (ainda mais fracas que as aminas alifáticas terciárias), porque é difícil protonizar o par eletrónico livre do grupo amino, uma vez que esse par eletrônico "foge" (isto é, entra em ressonância) para o anel aromático:

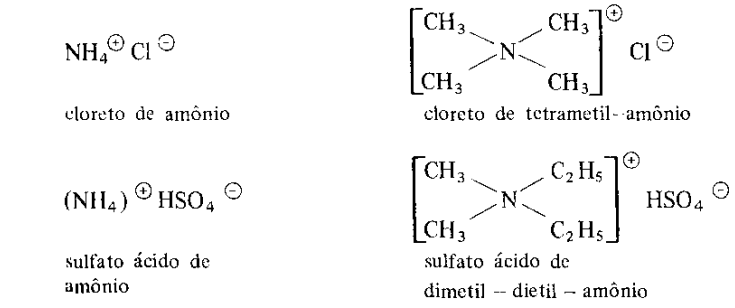


Hidróxido e sais de amônio quaternário

Já vimos, no primeiro método de preparação das aminas (alquilação do amoníaco ou reação de Hoffmann), que a reação final é:

$$\underset{\text{haleto}}{RX} + \underset{\substack{\text{amina}\\\text{terciária}}}{R_3N} \longrightarrow \underset{\substack{\text{sal de amônio}\\\text{quaternário}}}{[R_4N]^{\oplus}X^{\ominus}}$$

Este *sal de amônio quaternário* é idêntico a um sal de amônio comum NH_4X, onde os quatro hidrogênios foram substituídos por quatro radicais orgânicos (R) iguais ou diferentes entre si:



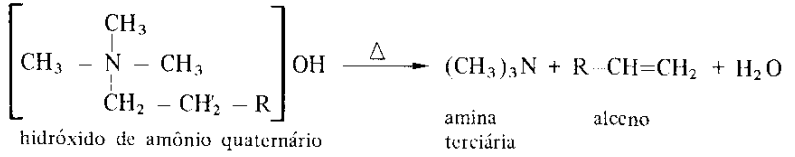
Os sais de amônio quaternário tratados com uma base, formam os correspondentes *hidróxidos de amônio quaternário*.

$$\underset{\substack{\text{cloreto de}\\\text{tetrametil – amônio}}}{[(CH_3)_4N]^{\oplus}Cl^{\ominus}} + AgOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{hidróxido de}\\\text{tetrametil – amônio}}}{[(CH_3)_4N]^{\oplus}OH^{\ominus}} + AgCl\downarrow$$

Ao contrário das aminas, esses *hidróxidos de amônio quaternário* são *bases fortíssimas*, de força comparável ao NaOH ou KOH, e também tóxicos e venenosos. Quando aquecidos, eles sofrem uma decomposição conhecida como **degradação de Hoffmann**:

$$\underset{\substack{\text{hidróxido de}\\\text{tetrametil – amônio}}}{[(CH_3)_4N]OH} \xrightarrow{\Delta} \underset{\substack{\text{trimetilamina}\\\text{(amina terciária)}}}{(CH_3)_3N} + \underset{\substack{\text{metanol}\\\text{(álcool)}}}{CH_3OH}$$

Havendo, entretanto, um radical orgânico mais longo, a reação será diferente:



hidróxido de amônio quaternário

Esta reação é importante no estudo da estrutura das aminas naturais, que são obrigadas a reagir com o CH_3X até chegar ao sal de amônio quaternário (vide o primeiro método de preparação das aminas) – é o que se denomina **metilação exaustiva**. A seguir o sal de amônio quaternário é transformado em seu hidróxido e sofre a reação acima, eliminando-se então o radical amino.

Além disso, os próprios radicais de amônio quaternário aparecem nos seres vivos e desempenham papel importante no metabolismo (colina, acetil-colina, lecitinas, etc).

Sais de amônio quaternários são usados como sabões especiais e como germicidas.

2) Reações de alquilação

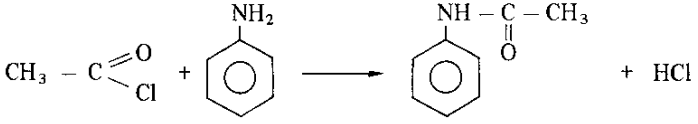
Já foram vistas no primeiro método de preparação das aminas (**alquilação** do amoníaco ou reação de Hoffmann):

$$R'X + \underset{\substack{\text{amina}\\\text{primária}}}{R-NH_2} \longrightarrow \underset{\substack{\text{amina}\\\text{secundária}}}{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!NH} + HX$$

E assim por diante, chegaremos a aminas terciárias e mesmo ao sal de amônio quaternário, usando radicais R e R' iguais ou diferentes entre si.

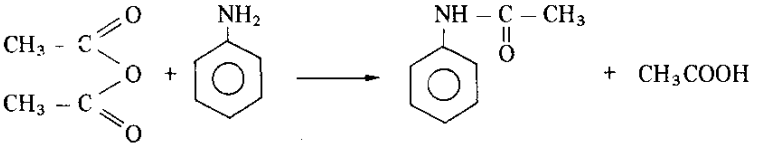
3) Reações de acilação

Podemos "acilar" uma amina por meio de um cloreto de ácido ou anidrido:



cloreto de acetila — anilina (amina) — acetanilida (amida N-substituída)

ou com anidrido acético:

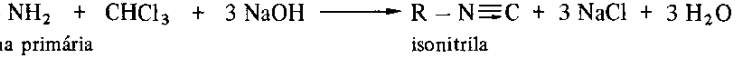


A acetanilida é usada como medicamento – analgésico e no combate a febre.

4) Reações de identificação das aminas

a) *Reação com o clorofórmio em meio básico*

Somente as aminas primárias reagem com clorofórmio em meio básico, dando *isonitrilas* que são substâncias facilmente reconhecidas pelo seu cheiro muito forte e desagradável:



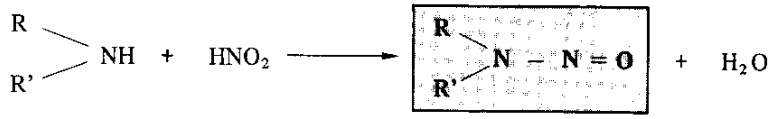
amina primária — isonitrila

Esta reação serve também como método de preparação das isonitrilas.

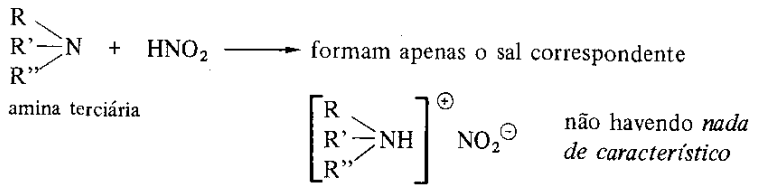
b) *Reação com ácido nitroso*

As aminas não aromáticas reagem com o ácido nitroso da seguinte maneira:

amina primária — álcool

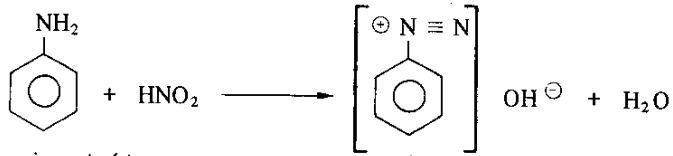


amina secundária — nitroso-amina (precipitado amarelo)



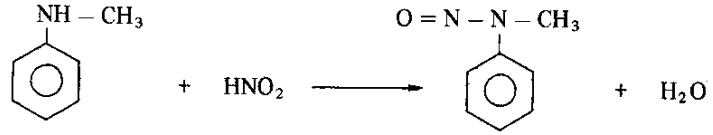
amina terciária — não havendo *nada de característico*

As aminas aromáticas têm um comportamento diferente:



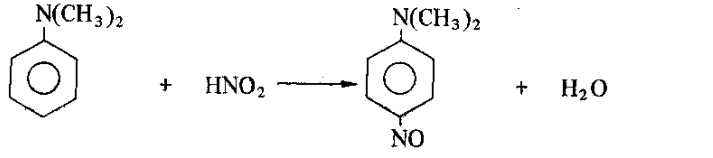
amina primária (anilina) — hidróxido de benzeno – diazônio

(na verdade esta reação é feita em meio ácido, de modo que no final obtemos não o hidróxido mas sim o sal correspondente, por exemplo, cloreto de benzeno – diazônio.)



amina secundária (N - metil – anilina) — nitroso – amina (N - nitroso – N - metil – anilina)

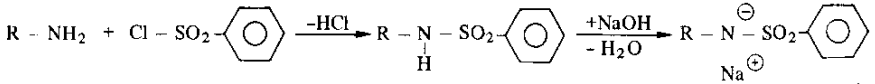
(esta reação é idêntica a das aminas secundárias não aromáticas.)



amina terciária (N, N - dimetil – anilina) — nitroso - derivado *no anel aromático* (p - nitroso – N, N - dimetil – anilina)

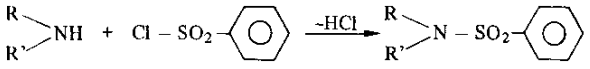
c) *Método de Hinsberg*

É a reação da amina com cloreto de benzeno - sulfonila (ou cloreto de p - tolueno – sulfonila) em meio básico:



amina primária

sal *solúvel em água*



a reação não continua

amina secundária

e êste composto é insolúvel em água

As aminas terciárias não reagem.

USOS

As aminas são usadas:

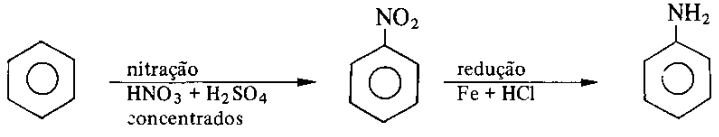
- no preparo de vários produtos sintéticos, como por exemplo medicamentos.
- como "aceleradores" no processo de vulcanização da borracha
- a etanolamina ($OH - CH_2 - CH_2 - NH_2$) é usada como "tensoativo", isto é, para mudar a tensão superficial de soluções aquosas.
- aminas aromáticas são muito usadas na produção de corantes orgânicos

CASOS PARTICULARES

ANILINA

A anilina é um líquido incolor (torna-se amarelado e por fim avermelhado com o tempo, devido a oxidações), oleoso, tóxico, pouco volátil (p.e = 184°C), insolúvel na água, mas solúvel em soluções ácidas devido à formação de sais.

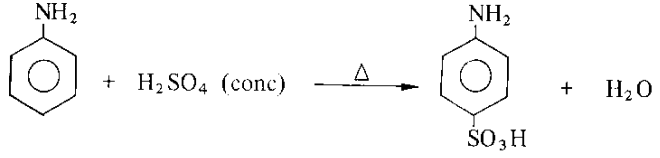
A anilina é extraída do alcatrão de hulha mas, atualmente, a maior parte da anilina é preparada sinteticamente de acordo com a seqüência:



benzeno — nitrobenzeno — anilina (fenilamina)

A anilina sofre inúmeras reações importantíssimas, *tanto no anel aromático como no grupo amino.*

No anel aromático, as reações de substituição são mais fáceis que no próprio benzeno, uma vez que o grupo amino é *ativante do anel* e *orto - para - dirigente*; como exemplo podemos mencionar:



ácido p - amino - benzeno - sulfônico
ou *ácido sulfanílico*

O ácido sulfanílico é muito importante na síntese de corantes e de medicamentos especialmente da classe das "sulfas", como por exemplo:

sulfanilamida $\left(H_2N-C_6H_4-SO_2NH_2\right)$,

sulfaguanidina $\left(H_2N-C_6H_4-SO_2NH-C(=NH)-NH_2\right)$, etc.

No grupo amino temos também muitas reações importantes:

a) *formação de sais*

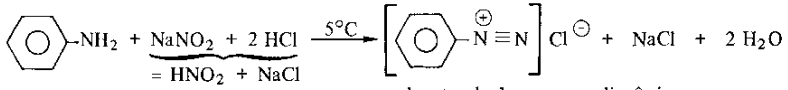
cloreto de fenil – amônio
ou cloridrato de anilina

b) *reações de acilação dando "anilidas"*

anilida do ácido acético
ou *acetanilida*

Já vimos que a acetanilida é usada como medicamento e serve também como ponto de partida para a fabricação de outros medicamentos.

c) *reação de diazotação*

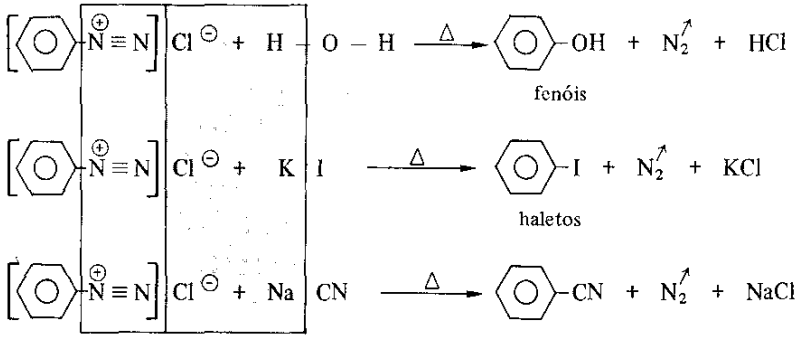


cloreto de benzeno – diazônio

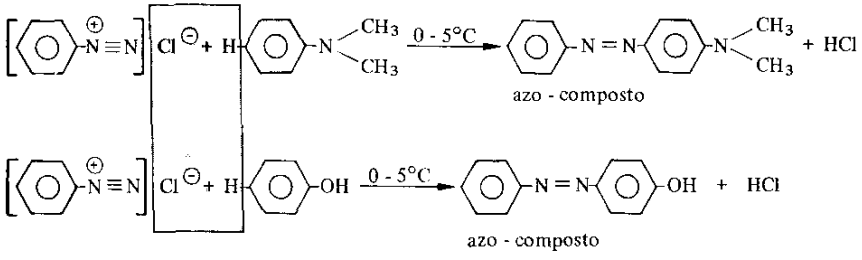
Esta reação é válida para qualquer amina aromática e é executada em solução aquosa, a baixa temperatura (0 - 5°C), pois os sais de diazônio se decompõem pelo calor.

Os sais de diazônio são solúveis em água, são muito reativos e servem como como ponto de partida para o preparo de muitos outros compostos orgânicos:

– *reações com eliminação de gás nitrogênio*:



– *reações de "copulação" com a posição para (ou orto) de aminas aromáticas terciárias ou fenóis*:



Reações deste tipo são importantíssimas na produção dos corantes sintéticos chamados *azo-corantes* (incluindo-se aqui indicadores como o metilorange).

AMIDAS

DEFINIÇÃO

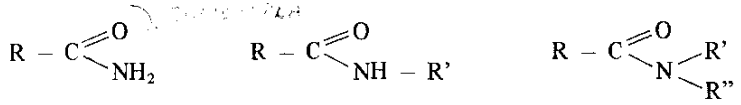
São compostos derivados do amoníaco (ou de uma amina primária ou secundária) pela substituição de um (ou mais) hidrogênio por um radical acila.

A amida mais simples será, então representada por $R - C(=O) - NH_2$.

Vice-versa, podemos considerar a amida como sendo derivada de um ácido, pela substituição do OH por um radical $-NH_2$ ou $-NHR$ ou $-NRR'$.

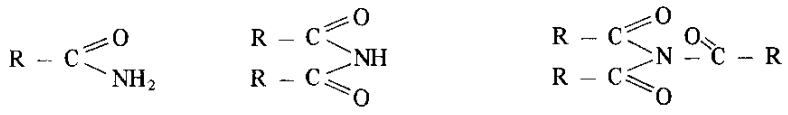
CLASSIFICAÇÕES

Além das classificações gerais em alifáticas e aromáticas, saturadas e insaturadas, etc, podemos falar em:



amida simples | amida N-monossubstituída | amida N, N-dissubstituída

e também em:

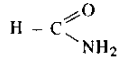
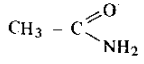
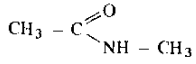
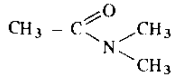
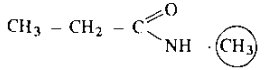
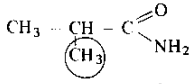
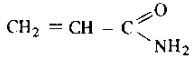
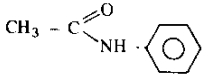
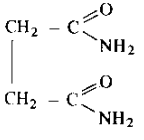
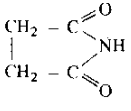
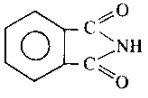


amida primária (simples) | amida secundária | amida terciária

As amidas secundárias e cíclicas são chamadas **imidas.**

NOMENCLATURA

Tanto na nomenclatura oficial como na vulgar, o nome da amida é derivado do nome do ácido correspondente trocando-se a terminação **ÓICO** ou **ICO** pela terminação **AMIDA**. Em amidas substituídas, a letra **N** deve preceder o nome dos radicais ligados diretamente ao nitrogênio.

AMIDA	Nome oficial	Nome vulgar
	metanamida	formamida
	etanamida	acetamida
	N - metil - etanamida	N - metil - acetamida
	N, N - dimetil - etanamida	N, N - dimetil - acetamida
	N - metil - propanamida	N - metil - propionamida
	2 - metil - propanamida	2 - metil - propionamida
	propenamida	acrilamida
	N - fenil - etanamida	N - fenil - acetamida ou acetanilida
$(CH_3CO)_2NH$	dietanamida	diacetamida
$(CH_3CO)_3N$	trietanamida	triacetamida
	butanodiamida - 1, 4	succínamida
IMIDAS		
		succínimida
		ftalimida

PREPARAÇÃO

Normalmente as amidas não existem na natureza. Elas são preparadas:

1) Por aquecimento (desidratação) de sais de amônio

$$R\ COONH_4 \xrightarrow{\Delta} R - CONH_2 + H_2O$$

2) Por hidratação de nitrilas

$$R - C \equiv N + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta} R - CONH_2$$

Notem que essas duas reações permitem estabelecer a seguinte seqüência:

$$\underset{\text{nitrila}}{R - C \equiv N} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{amida}}{R - CONH_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{sal de amônio}}{R - COONH_4}$$

hidratação crescente →

3) Por reação do amoníaco (amonólise) com cloretos de ácidos, anidridos e ésteres

$$R - COCl + 2\,NH_3 \xrightarrow{\Delta} R - CONH_2 + NH_4Cl$$

$$\begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2\,NH_3 \xrightarrow{\Delta} R - CONH_2 + R - COONH_4$$

$$R - COOR' + NH_3 \xrightarrow{\Delta} R - CONH_2 + R'OH$$

Reações idênticas podem ser feitas com aminas primárias ($R - NH_2$) e secundárias (R_2NH) no lugar do amoníaco. A reação, chamada agora de *aminólise*, nos leva às amidas N-monossubstituídas e N, N-dissubstituídas, respectivamente.

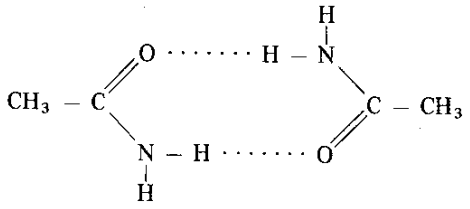
PROPRIEDADES FÍSICAS

A formamida ($H - CONH_2$) é um líquido incolor (pf = 2°C; pe = 210°C); a acetamida ($CH_3 - CONH_2$) é um sólido branco, cristalino (pf = 81°C; pe = 222°C); as demais amidas são também sólidos cristalinos. As amidas mais simples são solúveis em água; em geral, todas são solúveis em álcool e éter comum.

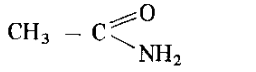
Os pontos de ebulição das amidas são muito superiores aos dos ácidos correspondentes, apesar das massas moleculares serem aproximadamente iguais:

ácido acético:	$CH_3 - COOH$	PM = 60	pe = 118°C
acetamida:	$CH_3 - CONH_2$	PM = 59	pe = 222°C

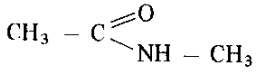
Isto se deve a "pontes de hidrogênio" mais fortes e maior formação de "moléculas dímeras" do que já havia nos ácidos:



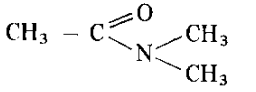
Pode-se provar esta afirmativa, substituindo os hidrogênios do grupo $-NH_2$ por radicais $-CH_3$; verifica-se então que os pontos de fusão e de ebulição diminuem, apesar do aumento da massa molecular:



PM = 59 pf = 81°C pe = 222°C (sólido)



PM = 73 pf = 28°C pe = 206°C (sólido)

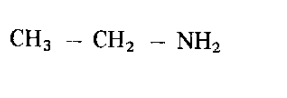


PM = 87 pf = 6°C pe = 166°C (líquido)

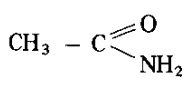
PROPRIEDADES QUÍMICAS

1) Caráter ácido ou básico

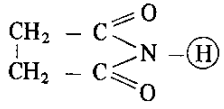
Comparem a seqüência:



amina
(é *básica)*



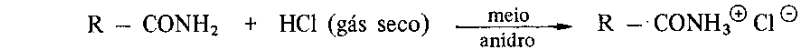
amida
(é tão fracamente básica que podemos considerá-la *neutra*)



imida
(o hidrogênio assinalado é fracamente *ácido*)

O oxigênio da carbonila, sendo fortemente eletronegativo, "puxa" elétrons para si, diminui a densidade eletrônica no nitrogênio, dificultando a adição de um H^+ ao nitrogênio (caráter básico) mas facilitando, pelo contrário, a "saída" do hidrogênio ligado ao nitrogênio (caráter ácido); daí o caráter ácido que já aparece nas imidas.

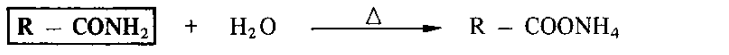
As amidas são "bases" mais fracas que a própria água; tanto assim que, podemos efetuar a reação:



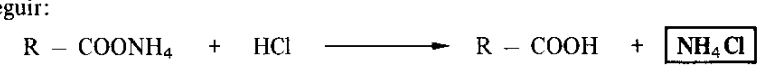
Mas o produto formado é decomposto pela água.

O caráter "anfótero" das amidas ainda é percebido nas reações com metais alcalinos e halogênios, quando se formam compostos do tipo R – CONHNa e R – CONHBr, respectivamente.

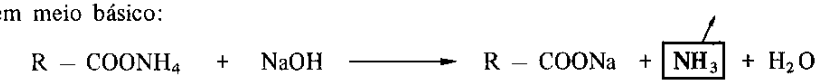
2) Reação de hidrólise



A reação deve ser feita em meio ácido ou básico. Em meio ácido teremos, a seguir:

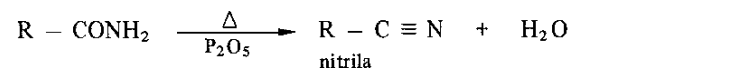


e em meio básico:

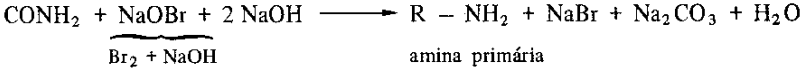


O mesmo irá ocorrer se partirmos de uma amida N-substituída, chegando-se no final a uma amina (ou seu sal) no lugar do NH_3 (ou do NH_4Cl).

3) Reação de desidratação

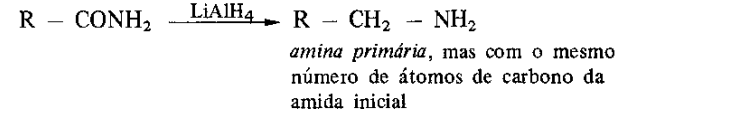


4) Reação com hipohalogenitos (halogênios em meio básico)



Esta reação, devido a Hoffmann, serve para a preparação de aminas primárias, *com diminuição de um átomo de carbono* na cadeia orgânica; por isso, a reação é um dos métodos mais usados para a "degradação" de cadeias orgânicas.

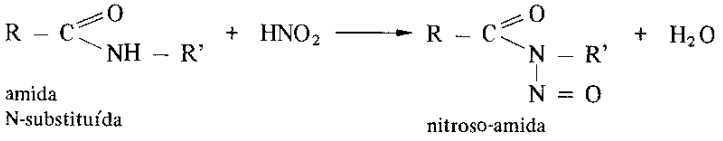
5) Redução



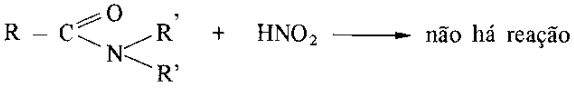
6) Reação com o ácido nitroso

As amidas alifáticas e as aromáticas reagem com o ácido nitroso, de modo semelhante e, de certa forma, análogo às reações das aminas alifáticas (aqui não há reações de diazotação como ocorre com as aminas aromáticas):

amida simples — ácido



amida N-substituída — nitroso-amida

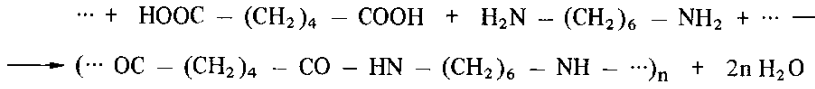


amida N, N - dissubstituída

USOS

As amidas são importantes em muitas sínteses de laboratório e como intermediários industriais na preparação de medicamentos e outros derivados.

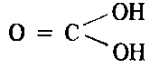
O nylon é uma "poliamida" cuja preparação pode ser esquematizada assim:



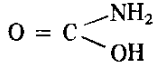
CASOS PARTICULARES

URÉIA

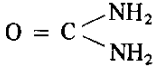
A uréia é a mais importante de todas as amidas e corresponde a diamida do ácido carbônico:



ácido carbônico



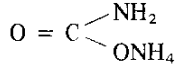
monoamida do ácido carbônico ou *ácido carbâmico*



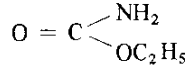
diamida do ácido carbônico ou *uréia*

O ácido carbônico é instável e se decompõe espontaneamente em CO_2 e H_2O. Seus sais e ésteres são estáveis.

O ácido carbâmico também é instável e se decompõe espontaneamente em CO_2 e NH_3. Seus sais e ésteres (carbamatos ou uretanos) são estáveis.



carbamato de amônio

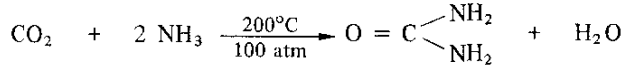


carbamato de etila (uretano)

A uréia, pelo contrário, é perfeitamente estável, é um sólido (pf = 132°C) branco, cristalino e solúvel em água, tem grande importância biológica, pois é um dos produtos finais do metabolismo dos animais superiores, quando é eliminada pela urina.

PREPARAÇÃO

1) A partir de CO_2 e NH_3 (é o método industrial)



2) Por aquecimento do cianato de amônio

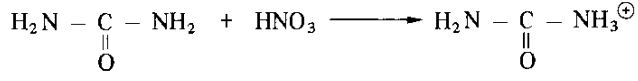
Esta reação tem importância apenas histórica, pois foi com ela que Wöhler, em 1828, derrubou a crença da "força vital", segundo a qual somente os organismos vivos poderiam sintetisar compostos orgânicos.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

De um modo geral, a uréia apresenta as reações das amidas.

1) Caráter básico

Ao contrário das demais amidas que são praticamente neutras, a uréia tem caráter básico fraco, assemelhando-se então às aminas; deste modo, a uréia reage com ácidos fortes produzindo sais:



2) Hidrólise

Como as demais amidas, a uréia também sofre hidrólise na presença de ácidos fortes ou bases fortes:

– *em meio ácido:*

$$O=C(NH_2)_2 + H_2O + 2\,HCl \xrightarrow{\Delta} 2\,NH_4Cl + CO_2\uparrow$$

– *em meio básico:*

$$O=C(NH_2)_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + 2\,NH_3\uparrow$$

A hidrólise é também realizada pelo enzima *urease*:

$$O=C(NH_2)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow + 2\,NH_3\uparrow$$

3) Reação com hipohalogenitos (halogênios em meio básico)

Ao contrário das demais amidas, a uréia não produz amina, mas sim nitrogênio, quando tratada com halogênios em meio fortemente básico:

$$O=C(NH_2)_2 + 3\,Br_2 + 8\,NaOH \longrightarrow N_2\uparrow + 6\,NaBr + Na_2CO_3 + 6\,H_2O$$

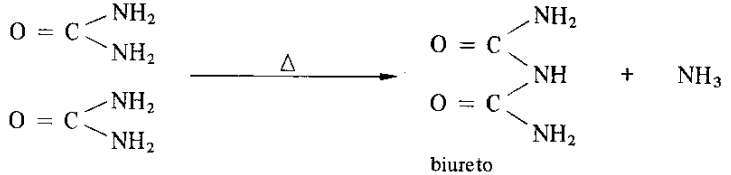
Esta reação é usada em dosagens clínicas da uréia.

4) Reação com ácido nitroso

É uma reação idêntica às reações das amidas comuns:

$$O=C(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 \longrightarrow 2\,N_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3\,H_2O$$

5) Aquecimento a seco

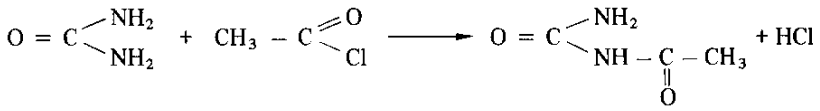


biureto

O biureto dá uma intensa cor vermelha, quando em presença de traços de íons Cu^{++}, em meio alcalino; por isso o biureto é usado como "indicador" dos sais cúpricos.

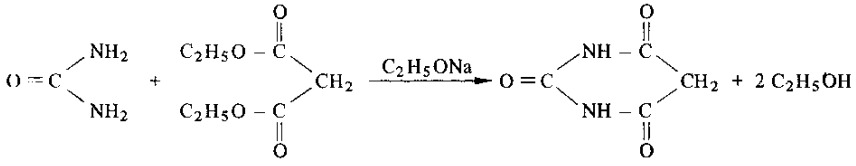
6) Reações de acilação

Como acontece com as aminas, a uréia pode ser acilada, por meio de cloretos de ácidos, anidridos ou ésteres, dando compostos denominados **ureidos**:



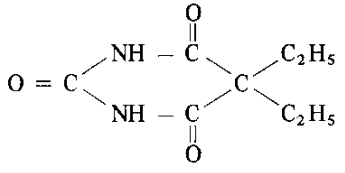
acetil-ureido (ou acetureido)

Neste grupo, os mais importantes são os ureidos cíclicos derivados de ácidos dicarboxílicos:



uréia — malonato de etila (éster malônico) — ácido barbitúrico

De modo idêntico são obtidos inúmeros *barbituratos*, de grande emprego em medicina, como *hipnóticos*; exemplo:



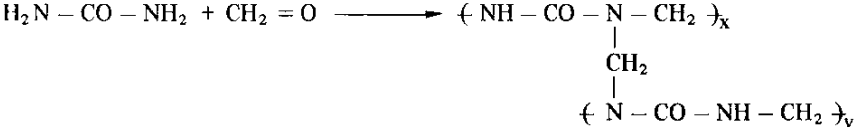
veronal

Inúmeros outros ureidos cíclicos, mais complexos, são de grande importância biológica, como por exemplo, ácido úrico, cafeína, vitaminas, enzimas, ácidos nucleicos, etc.

USOS

A uréia é muito usada:

– como adubo na agricultura
– na alimentação do gado
– na produção de medicamentos
– na produção de resinas sintéticas, como do tipo uréia - formaldeído



NITRILAS
OU CIANETOS DE ALQUILA

Nitrilas são compostos que apresentam na molécula o radical **–C ≡ N.**

Podemos considerar o gás cianídrico (H – C ≡ N) como sendo a nitrila mais simples, da qual todas as demais seriam derivadas:

Nitrila	Nome oficial	Nome vulgar
$H - C \equiv N$	metanonitrila	gás cianídrico ou cianeto de hidrogênio
$CH_3 - C \equiv N$	etanonitrila	acetonitrila ou cianeto de metila
$CH_3 - CH_2 - C \equiv N$	propanonitrila	propiononitrila ou cianeto de etila

Da acetonitrila até o $C_{14}H_{29}CN$ as nitrilas são líquidos, estáveis, insolúveis na água; daí para diante as nitrilas são sólidas, em condições ambientes.

A grande polaridade do grupo –C ≡ N faz com que as nitrilas apresentem altos pontos de fusão e de ebulição.

As nitrilas são tóxicos, apesar de o serem muito menos que o gás cianídrico.

PREPARAÇÃO

1) Por reação de haletos com cianeto de sódio

$$R - X + NaCN \longrightarrow R - CN + NaX$$

2) Por desidratação de sais de amônio

$$R - COONH_4 \xrightarrow[P_2O_5]{\Delta} R - CONH_2 \xrightarrow[P_2O_5]{\Delta} R - CN$$

sal de amônio — amida — nitrila

PROPRIEDADES QUÍMICAS

As nitrilas são reativas e, por isso, bastante usadas em sínteses orgânicas:

1) Reação de hidrólise

Pode ser feita em meio ácido ou básico (é o inverso da última reação).

$$R - CN \xrightarrow{H_2O} R - CONH_2 \xrightarrow{H_2O} R - COONH_4 \begin{cases} \xrightarrow{HCl} R - COOH + NH_4Cl \\ \xrightarrow{NaOH} R - COONa + NH_3\uparrow + H_2O \end{cases}$$

2) Reação de alcoólise

$$R - CN + R' - OH + H_2O \longrightarrow R - C(=O)(OR') + NH_3\uparrow$$

nitrila — álcool — éster

3) Reação com compostos de Grignard

$$R - C \equiv N + R'MgX \longrightarrow R - \underset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}} = N - MgX \xrightarrow{H_2O} R - \underset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}} = O + NH_3\uparrow + Mg(OH)X$$

cetona

4) Redução

$$R - C \equiv N \xrightarrow{H_2} R - CH = NH \xrightarrow{H_2} R - CH_2 - NH_2$$

nitrila — imina — amina primária

A redução é feita com H_2 + Ni, Na + C_2H_5OH, $LiAlH_4$, etc.

ACRILONITRILA

A acrilonitrila é, sem dúvida, a mais importante de todas as nitrilas, pois é usada industrialmente, em larga escala, para a produção de borrachas sintéticas, de alta qualidade.

A acrilonitrila é preparada a partir do acetileno:

$$CH \equiv CH + HCN \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{\Delta} CH_2 = CH - CN$$

ISONITRILAS OU CARBILAMINAS OU ISOCIANETOS DE ALQUILA

Isonitrilas são compostos que apresentam na molécula o radical $-N\equiv C$.

As isonitrilas são isômeros das nitrilas e transformam-se nestas últimas, por aquecimento:

$$\underset{\text{isonitrila (menos estável)}}{CH_3 - N\equiv C} \xrightarrow{250^\circ C} \underset{\text{nitrila (mais estável)}}{CH_3 - C\equiv N}$$

Podemos considerar o gás isocianídrico ($H - N\equiv C$) como sendo a isonitrila mais simples:

Isonitrila	Nome oficial	Nome vulgar
$H - N\equiv C$	carbilamina	isocianeto de hidrogênio ou gás isocianídrico
$CH_3 - N\equiv C$	metilcarbilamina	isocianeto de metila
$C_2H_5 - N\equiv C$	etilcarbilamina	isocianeto de etila

As isonitrilas mais simples são líquidos incolores, de cheiro extremamente desagradável e muito tóxicas. São ligeiramente solúveis em água e bastante solúveis em álcool e éter.

PREPARAÇÃO

1) Por reação de haletos com cianeto de prata

$$R - X + AgCN \longrightarrow R - N\equiv C + AgX$$

Como já vimos, o cianeto de sódio (e outros metais alcalinos) produz cianetos, de modo que:

$$R - X \xrightarrow{NaCN} \underset{\text{cianetos (de preferência)}}{R - C\equiv N} + NaX$$

$$R - X \xrightarrow{AgCN} \underset{\text{isocianetos (de preferência)}}{R - N\equiv C} + NaX$$

Isto acontece porque o íon cianeto possui pares de elétrons livres tanto do "lado" do carbono como do "lado" do nitrogênio ($:C\equiv N:^{\ominus}$) podendo, então, reagir ora de um "lado" ora de outro, conforme as condições de reação (íon "ambidente").

2) Por reação de aminas primárias com clorofórmio em meio básico forte

$$R - NH_2 + CHCl_3 + 3\ NaOH \longrightarrow RNC + 3\ NaCl + 3\ H_2O$$

PROPRIEDADES QUÍMICAS

As isonitrilas são mais reativas do que as nitrilas devido à ressonância:

$$R - N\equiv C \longleftrightarrow R - \overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{N}} = \overset{\oplus}{C}$$

onde se evidenciam uma forte polarização da ligação $N\equiv C$ e também o caráter insaturado do carbono.

Já vimos também que, por aquecimento, as isonitrilas se transformam nas nitrilas correspondentes, que são mais estáveis.

1) Reação de hidrólise

$$\underset{\text{isonitrila}}{RNC} + 2\,H_2O \xrightarrow[\text{ácido}]{\text{meio}} \underset{\text{amina primária}}{R - NH_2} + \underset{\text{ácido fórmico}}{H - COOH}$$

2) Reação com compostos de Grignard

$$\underset{\text{isonitrila}}{R - N\equiv C} + R'MgX \longrightarrow R - N = \overset{R'}{\overset{|}{C}} - MgX \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{amina primária}}{R - NH_2} + \underset{\text{aldeído}}{R' - C\overset{O}{\underset{H}{<}}} + Mg(OH)X$$

3) Redução

$$\underset{\text{isonitrila}}{R-N\equiv C} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{imina}}{R-N=CH_2} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{amina secundária}}{R-NH-CH_3}$$

Notem que aqui se formam *aminas secundárias*, enquanto que as nitrilas, em idênticas condições produzem *aminas primárias*.

4) Reações de adição

Como já dissemos o carbono terminal de uma isonitrila é insaturado e pode, por esse motivo adicionar outros radicais, como por exemplo:

$$\underset{\text{isonitrila}}{R-N\equiv C} + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{isocianato}}{R-N=C=O}$$

$$\underset{\text{isonitrila}}{R-N\equiv C} + S \longrightarrow \underset{\text{isotiocianato}}{R-N=C=S}$$

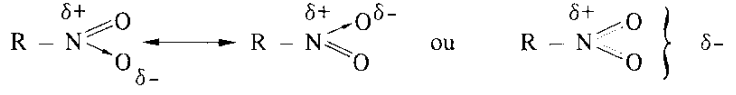
NITROCOMPOSTOS

DEFINIÇÃO

Nitrocompostos são substâncias orgânicas que apresentam, na molécula, o radical $-NO_2$.

Podemos representá-los genericamente por $R-NO_2$ ou $Ar-NO_2$. Os nitrocompostos são isômeros dos nitritos $R-O-N=O$; a diferença é que, nos primeiros, o nitrogênio está ligado diretamente ao carbono, enquanto que, nos nitritos, a ligação do nitrogênio ao carbono é feita através de um átomo de oxigênio.

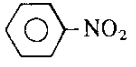
A estrutura e ressonância dos nitrocompostos é:



CLASSIFICAÇÕES

A classificação mais importante é:

nitrocompostos alifáticos: CH_3-NO_2

nitrocompostos aromáticos: 

A preparação e as propriedades destas duas classes são, como veremos mais adiante, bem diferentes.

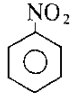
Dinitro e trinitrocompostos só têm importância dentre os derivados aromáticos.

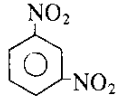
NOMENCLATURA

A nomenclatura oficial, que é também a nomenclatura comum, é feita com o prefixo **NITRO**.

CH_3-NO_2 — nitrometano

$CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ — 2 - nitrobutano

 — nitrobenzeno

 — m - dinitrobenzeno (ou 1, 3 - dinitrobenzeno)

PREPARAÇÃO

1) Nitração direta pelo HNO_3

Os *alcanos* são nitrados em fase gasosa, a 400 - 450°C:

$$R-H + HNO_3 \longrightarrow R-NO_2 + H_2O$$

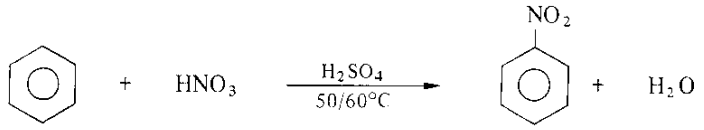
A nitração se dá normalmente com quebra da cadeia:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[450°C]{HNO_3}$$

$$\underset{32\%}{CH_3-CH_2-CH_2-NO_2} + \underset{33\%}{CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3} + \underset{26\%}{CH_3-CH_2-NO_2} + \underset{9\%}{CH_3-NO_2}$$

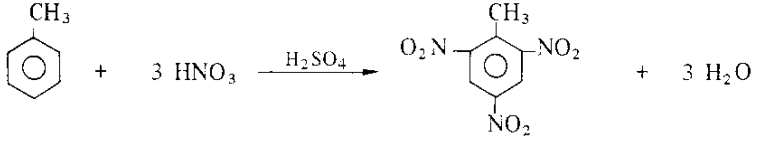
Normalmente a nitração torna-se mais fácil ao passar de carbono primário, para secundário e para terciário.

Os *aromáticos* são nitrados com mais facilidade, em fase líquida e temperaturas menores que os alifáticos:



Esta reação é feita, na prática, com uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 concentrados, chamada de "mistura sulfonítrica". Como o radical NO_2 é desativante do anel e meta-dirigente, torna-se difícil a entrada do segundo grupo $-NO_2$ e muitíssimo difícil a entrada de um terceiro grupo $-NO_2$. A pré-existência de outros grupos no anel benzênico pode, contudo, facilitar sua nitração; é o caso do fenol que é facilmente nitrado por HNO_3 diluído e a frio.

Um emprego importante desta reação é a obtenção do explosivo TNT – *trinitrotolueno*:



2) Reação de haletos com nitrito de prata

$$R - I + AgNO_2 \longrightarrow R - NO_2 + AgI$$

Esta reação produz um pouco do nitrito correspondente; no entanto, se a reação for efetuada com $NaNO_2$ ou KNO_2, o nitrito será o produto predominante. Tudo isto acontece porque o íon nitrito é um "*íon ambidente*", possuindo pares eletrônicos livres tanto no nitrogênio como no oxigênio, $^{\ominus}\!\!\times\!\!\times O - \overset{\times\times}{N} = O$, de modo que a ligação far-se-á, ora pelo nitrogênio (dando o nitrocomposto) ora pelo oxigênio (dando o nitrito).

3) Preparação do nitrometano

$$\underset{\text{cloroacetato de sódio}}{ClCH_2 - COONa} + NaNO_2 \longrightarrow \underset{\text{nitroacetato de sódio}}{O_2N - CH_2 - COONa} + NaCl$$

$$O_2N - CH_2 - COONa + H_2O \xrightarrow{\Delta} CH_3 - NO_2 + NaHCO_3$$

PROPRIEDADES FÍSICAS

Os *nitroalcanos* são líquidos incolores, densos, de cheiro agradável, não venenosos e insolúveis na água. São substâncias muito polares de modo que seus pontos de fusão, de ebulição e densidades são bem superiores às dos nitritos isômeros. Por exemplo:

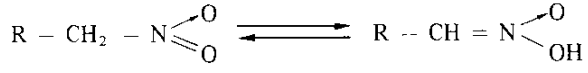
nitrometano:	CH_3-NO_2	pe = 102°C
nitrito de metila:	$CH_3 - O - N = O$	pe = -12°C

O nitrobenzeno é um líquido (pe = 211°C) amarelado, insolúvel e mais denso que a água, venenoso e bom solvente para substancias orgânicas. Os nitrotoluenos também são líquidos. Já os dinitro e trinitro-benzeno (e tolueno) são sólidos e explosivos.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

1) Caráter ácido dos nitroalcanos

Os hidrogênios do carbono vizinho ao grupo nitro são bastante reativos; isto possibilita o equilíbrio.



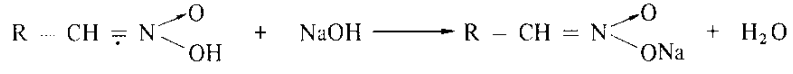
nitro-forma — aci-forma (ou ácido nitrônico)

Este equilíbrio é semelhante ao que ocorre nos aldeídos (equilíbrio aldo-enólico), nas cetonas (equilíbrio ceto-enólico) e nos ésteres. Aqui, entretanto, a "acidez" da aci-forma é mais pronunciada que a dos enóis.

Às vezes podemos separar as duas formas, como por exemplo:

líquido oleoso amarelo — sólido branco

Através da aci-forma, os nitroalcanos reagem com soluções de bases fortes, dando os sais correspondentes:

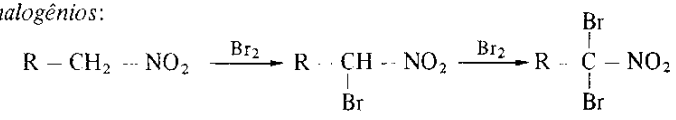


ácido — base — sal

2) Substituições no carbono vizinho ao grupo nitro

Como já dissemos, os hidrogênios do carbono vizinho ao grupo nitro são bastante reativos. Eles podem ser substituídos por:

a) *halogênios*:



b) *ácido nitrôso*:

$$R-CH_2-NO_2 + HNO_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-NO_2 + H_2O$$

ácido nitrólico, por isso, dissolve-se em bases

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-NO_2 + HNO_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{N=O}{|}}{C}-NO_2$$

não é ácido, por isso, não se dissolve em bases

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C-NO_2$$ não reage com HNO_2

Esta reação permite distinguir nitrocompostos primários, dos secundários e dos terciários.

c) *alquilação*

$$R-CH_2-NO_2 \xrightarrow{AgOH} [R-\overset{\ominus}{\underset{\bullet\bullet}{C}}H-NO_2]Ag^{\oplus} \xrightarrow{R'X} R-\overset{R'}{\underset{|}{C}}H-NO_2 + AgX$$

3) Hidrólise

A hidrólise de um nitroalcano pode ser feita de duas maneiras:

– *hidrólise da nitro-forma*:

$$R-CH_2-NO_2 + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta} \underset{\text{ácido}}{R-COOH} + \underset{\text{hidroxilamina}}{NH_2OH}$$

(é método de preparação da hidroxilamina)

hidrólise da aci-forma (reação de Nef):

$$R-CH_2-NO_2 \xrightarrow{NaOH} R-CH=N\begin{matrix}O \\ ONa\end{matrix}$$

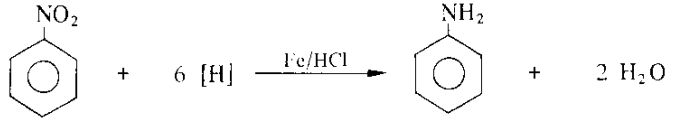
$$2\,R-CH=N\begin{matrix}O \\ ONa\end{matrix} + 2\,H_2SO_4\,(25\%) \longrightarrow 2\,R-\underset{\underset{\text{aldeído (ou cetona)}}{H}}{C}=O + N_2O + 2NaHSO_4 + H_2O$$

4) Redução

A redução de um nitrocomposto produz uma amina primária:

$$R-NO_2 + 6\,[H] \xrightarrow{Fe/HCl} R-NH_2 + 2\,H_2O$$

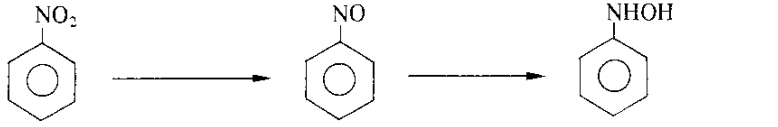
Esta reação é muito mais importante para os nitrocompostos aromáticos do que para os alifáticos:



nitrobenzeno anilina

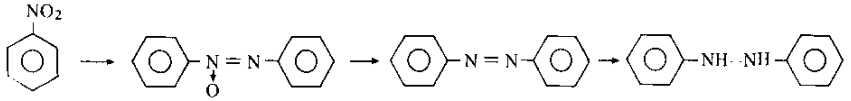
Reações deste tipo são importantes, pois constituem o principal método de preparação das aminas aromáticas, que têm um grande emprego na produção de corantes orgânicos.

A redução da anilina, em meio neutro ou básico, é muito mais complicada, levando a produtos tais como:



nitrobenzeno nitrosobenzeno N - fenilhidroxilamina

ou então:



nitrobenzeno azoxibenzeno azobenzeno hidrazobenzeno

USOS

Os *nitroalcanos* são usados como solventes e como intermediários, na produção de outros compostos orgânicos.

Os *mononitro-compostos aromáticos*, como nitrobenzenos, nitrotoluenos, nitroxilenos, são importantes para a obtenção de aminas aromáticas, usadas na produção de corantes orgânicos.

Os *polinitro-compostos aromáticos*, como o TNT, são largamente usados como explosivos. O 2, 4, 6 - trinitro – fenol (ou ácido pícrico) além de ser usado na fabricação de explosivos (como o picrato de amônio), é usado como corante, como germicida e na fabricação de medicamentos (como o picrato de butesina, usado em queimaduras).

EXERCÍCIOS E TESTES

1) A que famílias ou funções pertencem os seguintes compostos:

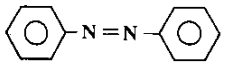
a) $CH_3 - C(=O) - NH_2$

b) C_2H_5CN

c) $CH_3 - N=C=O$

d) C_6H_5NO

e) $CH_3 - CH=N - OH$

f) 

g) $C_4H_9NO_3$

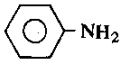
h) $O=C(OC_2H_5)-NH_2$

i) CH_3N_3

j) $H - C(=O) - N(CH_3)_2$

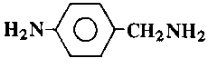
2) Dê os nomes oficiais das seguintes aminas. Mencione também se a amina é primária, secundária ou terciária:

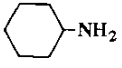
a) $CH_3 - NH - C_2H_5$

b) 

c) $CH_3 - \underset{NH_2}{CH} - CH_2 - CH_2 - CH_3$

d) $(C_2H_5)_2N - CH_3$

e) 

f) 

3) Como podemos preparar:

a) etilamina a partir de eteno
b) isopropilamina a partir de acetona
c) isobutilamina a partir de propeno
d) metilamina a partir de ácido acético
e) p-toluidina a partir de tolueno

4) Ordene a propilamina, a metil-etil-amina e a trimetil-amina segundo:

a) seus pontos de ebulição
b) seu caráter básico

5) Escreva as seguintes equações:

a) metilamina + ácido clorídrico ⟶
b) metilamina + ácido nitroso ⟶
c) etilamina + clorofórmio + NaOH $\xrightarrow{\Delta}$
d) sulfato de tetraetilamônio + hidróxido de prata ⟶
e) cloreto de trimetil-butilamônio $\xrightarrow[NaOH]{\Delta}$

6) Como podemos diferenciar quimicamente:

a) anilina do nitrobenzeno
b) etilamina da dimetil-amina

7) Como reage o ácido sulfúrico concentrado e quente com:

a) benzeno; b) anilina?

Quais os nomes dos produtos orgânicos formados? Qual das duas reações é a mais fácil?

8) Dê as equações das reações da anilina com:

a) ácido acético;
b) cloreto de acetila;
c) ácido nitroso a 0°C.

Mencione também os nomes dos compostos orgânicos formados.

9) Que é um azocomposto? Qual sua importância prática?

10) Dê os nomes oficiais e comuns das seguintes amidas:

a) $H - CO - NH - CH_3$

b) $CH_2 = CH - CO - NH_2$

c) $CH_3(CH_2)_3CONH_2$

d) $\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$

11) Dê as fórmulas estruturais de:

a) isobutiramida
b) N - terc - butil – isobutiramida
c) N - bromo – succinimida (NBS)

12) Como podemos preparar acetamida a partir de:

a) ácido acético
b) anidrido acético
c) brometo de metila
d) etanol

13) A propanamida tem ponto de ebulição superior ao ácido propiônico. Por que?

14) Ordene, segundo o caráter básico, os compostos: succinimida, butanodiamina-1, 4 e succindiamida.

15) Como reage a propanamida com:

a) ácido nitroso;
b) bromo e hidróxido de sódio;
c) quando aquecida em presença de pentóxido de fósforo

16) Como podemos diferenciar quimicamente a hexanamida de:

a) hexanoato de amônio;
b) hexilamina;
c) hexanonitrila.

17) Mencione duas diferenças de comportamento químico, entre a uréia e as amidas comuns.

18) Como podemos preparar acetonitrila a partir de:

a) ácido acético;
b) iodeto de metila.

19) Como reage a acetonitrila com:

a) etanol e água;
b) etanol e sódio;
c) brometo de etil-magnésio, seguido de água.

20) Qual a diferença entre as reações do brometo de etila com cianeto de sódio e cianeto de prata.

21) Frente à hidrólise como se diferenciam o cianeto de metila e o isocianeto de metila?

22) Nitrando o benzeno e o hexano iremos obter $C_6H_5NO_2$ e $C_6H_{13}NO_2$ respectivamente. Em que caso o rendimento será maior? Por que?

23) Entre o nitrobenzeno e o nitrohexano, qual é mais solúvel em solução aquosa de hidróxido de sódio?

24) Como podemos diferenciar quimicamente 1-nitrobutano, 2-nitrobutano e 2-metil–2-nitropropano.

25) Qual é a importância industrial da redução do nitrobenzeno?

Capítulo 19

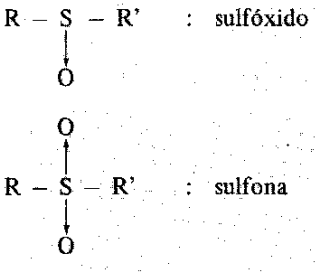
COMPOSTOS SULFURADOS

INTRODUÇÃO
TIOÁLCOOIS
TIOÉTERES
ÁCIDOS SULFÔNICOS
SULFATOS
EXERCÍCIOS

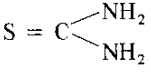
COMPOSTOS SULFURADOS

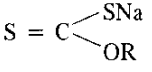
INTRODUÇÃO

O enxôfre pertence à mesma família química do oxigênio. Por isso, vamos encontrar compostos de enxôfre idênticos aos do oxigênio; os mais importantes são (notem que o prefixo *tio* indica a substituição de um átomo de oxigênio por um átomo de enxôfre):

R – SH	:	tio-álcool, tiol ou mercaptana
R – S – R'	:	tio-éter ou sulfeto de alquila (ou arila) E seus produtos de oxidação:
		 : sulfóxido
		: sulfona
R – S – S – R'	:	dissulfeto de alquila
$R-SO_3H$	:	ácido sulfônico
R_2SO_4	:	sulfato de alquila Ou sulfatos alquil-metálicos como: $(CH_3)NaSO_4$

Outras funções, como tio-aldeído, tio-cetona, tio-amida, etc, já apresentam uma importância muito menor. Dentre compostos particulares, tem importância:

 tiouréia – usada no preparo de medicamentos, e nas indústrias plástica, fotográfica e da borracha

 xantatos – importantes na fabricação de sedas artificiais. (rayon)

TIOÁLCOOIS, TIÓIS OU MERCAPTANAS

Obedecem à fórmula geral: R – SH
(semelhantes aos álcoois : R – OH)

Os tióis se classificam em *primários, secundários* e *terciários*, como acontece com os álcoois.

Exemplo de nomenclatura:

	oficial	*comum*
$CH_3 - CH_2SH$	etanotiol	etil – mercaptana ou etil – hidrogenossulfeto

Os tióis aparecem, em pequenas quantidades, na putrefação de proteínas sulfuradas, no gás de hulha e no petróleo. Os tióis são preparados, com bom rendimento, pela reação:

$$RX + NaSH \longrightarrow R - SH + NaX$$

Os tióis mais simples são líquidos incolores, bastante voláteis. O ponto de ebulição de um tiol é menor do que o do álcool correspondente (C_2H_5OH: pe = 78°C; C_2H_5SH: pe = 36°C) indicando que nos tióis as pontes de hidrogênio são mais fracas que nos álcoois.

Os tióis mais simples têm cheiro muito desagradável, perceptível mesmo em quantidades mínimas. Por isso são usados para "detectar" o escapamento de gases em reservatórios e tubulações.

Os tióis são pouco solúveis em água, mas solúveis em soluções básicas fortes, pois apresentam um "caráter ácido" mais forte do que os álcoois.

REAÇÕES PRINCIPAIS:

1) Com bases fortes:

$$C_2H_5SH + NaOH \longrightarrow C_2H_5S^{\ominus}\,Na^{\oplus} + H_2O$$

"ácido" — mercáptido de sódio

Ao contrário do etóxido de sódio (C_2H_5ONa), o mercáptido quase não se hidrolisa (reação inversa), pois o tiol é um "ácido" mais forte que a água.

2) Reação com compostos de metais pesados (Hg, Ag, Pb, ...):

$$2\ RSH + HgO \longrightarrow (RS)_2Hg\downarrow + H_2O$$

$$RSH + HgCl_2 \longrightarrow RSHgCl\downarrow + HCl$$

Foi do fato de precipitaram os íons de mercúrio que os tióis receberam o nome de *mercaptanas* (mercúrio + captans = "captador" de mercúrio).

3) Redução:

$$RSH \xrightarrow{[H]} RH + H_2S$$

4) Oxidação:

Oxidação branda:

$$2\ RSH \xrightarrow[Br_2 + H_2O]{[O]} R - S - S - R + H_2O$$

dissulfeto

Em condições redutoras brandas, este tipo de reação "volta atrás". É isto que acontece com certos amino-ácidos complexos sulfurados, durante o processo de respiração das células vivas.

Oxidação enérgica:

$$RSH \xrightarrow[HNO_3]{[O]} R - SO_3H$$

ácido sulfônico

TIOÉTERES OU SULFETOS

Obedecem à fórmula geral : R – S – R'
semelhantes aos éteres : R – O – R'

Exemplos de nomenclatura:

	oficial	*comum*
$CH_3 - S - CH_3$:	metil – tio - metano	sulfeto de metila
$CH_3 - S - C_2H_5$:	metil – tio - etano	sulfeto de metila e etila

Os sulfetos simples não ocorrem na natureza e são de importância relativamente pequena. A "iperita" ou "gás mostarda",

$$Cl - CH_2 - CH_2 - S - CH_2 - CH_2 - Cl,$$

que é um sulfeto clorado, foi usada durante a Grande Guerra como gás tóxico.

Os sulfetos são preparados habitualmente pelas reações:

$$2\ RX + Na_2S \longrightarrow R - S - R + 2\ NaX$$

$$RX + R'SNa \longrightarrow R' - S - R + NaX$$

Os sulfetos mais simples são líquidos incolores, de cheiro etérico, insolúveis na água e solúveis em álcool, éter, etc.

REAÇÕES PRINCIPAIS:

1) Reações de adição:

$$R_2S + Br_2 \longrightarrow R_2SBr_2$$

$$R_2S + RI \longrightarrow R_3SI$$

O iodeto de sulfônio R_3SI é iônico $R_3S^{\oplus}\,I^{\ominus}$, e em presença de bases fortes forma um hidróxido que é também base forte:

$$R_3SI + NaOH \longrightarrow \underbrace{R_3SOH}_{\text{hidróxido de sulfônio (base forte)}} + NaI$$

2) Oxidação:

oxidação branda:

$$R - S - R \xrightarrow[H_2O_2]{[O]} R - \overset{\overset{O}{\downarrow}}{S} - R \quad \text{(sulfóxido)}$$

oxidação enérgica:

$$R - S - R \xrightarrow[HNO_3]{[O]} R - \overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{O}{\downarrow}}{S}} - R \quad \text{(sulfona)}$$

ÁCIDOS SULFÔNICOS

Obedecem à fórmula geral: $R - SO_3H$

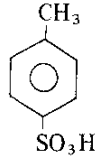
Ou estruturalmente: $R - \overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{O}{\downarrow}}{S}} - OH$

São portanto isômeros dos *sulfitos*: $R - O - \overset{\overset{}{\downarrow}}{\underset{\underset{O}{}}{S}} - OH$

(os sulfitos são pouco importantes)

Os ácidos sulfônicos mais importantes são os aromáticos, que representamos: $Ar - SO_3H$. Eles são intermediários importantes na fabricação de fenóis, corantes, etc; aparecem também nos produtos da decomposição de proteínas, da urina, etc.

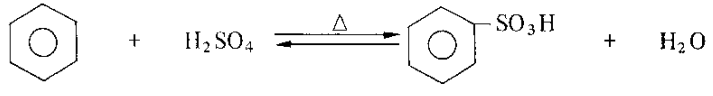
Exemplos de nomenclatura:

	oficial	*comum*
$CH_3 - SO_3H$:	ácido metano - sulfônico	ácido metil - sulfônico
 :	ácido 4 - metil – benzeno - sulfônico	ácido p - tolueno - sulfônico

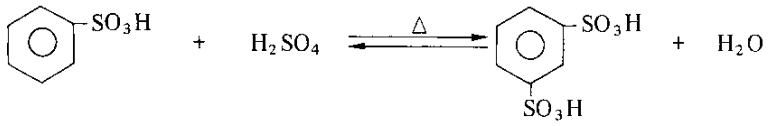
PREPARAÇÃO:

1) Reação do hidrocarboneto com ácido sulfúrico concentrado (ou fumegante) (ou SO_3)

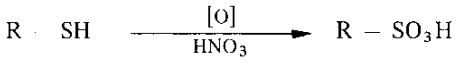
Esta reação é importante para os hidrocarbonetos aromáticos:



A reação é lenta mesmo a quente, e é reversível (ao contrário das outras substituições aromáticas). Além disso, como o grupo SO_3H é desativante e meta-dirigente, a segunda substituição torna-se muito mais difícil:

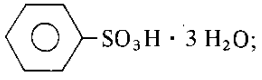


2) Oxidação de tióis



PROPRIEDADES:

Os ácidos sulfônicos, especialmente os aromáticos, são sólidos cristalinos, bastante solúveis em água; alguns até cristalizam com água,



inclusive seus sais de cálcio, bário e chumbo são solúveis em água, ao contrário dos sulfatos desses metais. O aumento de solubilidade em água, que o grupo SO_3H acarreta aos compostos aromáticos, é aproveitado na fabricação de corantes orgânicos.

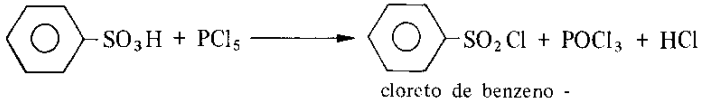
As principais reações dos ácidos sulfônicos são:

1) Caráter ácido

Os ácidos sulfônicos são ácidos fortes; eles reagem com bases, dando sais semelhantes aos sais inorgânicos:

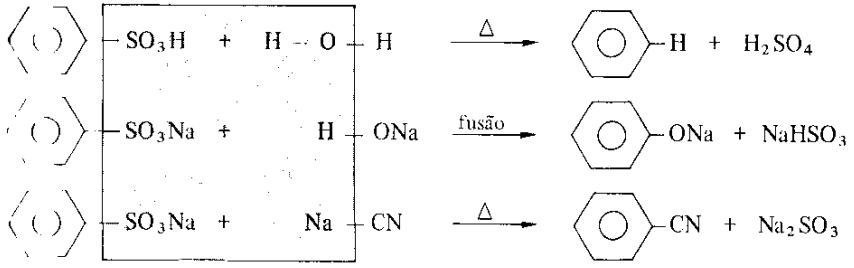
ácido benzeno - sulfônico — benzeno - sulfonato de sódio

2) Reação com pentacloreto de fósforo



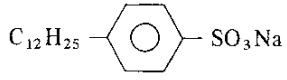
cloreto de benzeno - sulfonila

3) Reações de substituição do grupo SO_3H:

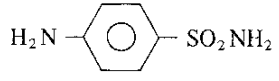


DERIVADOS IMPORTANTES DOS ÁCIDOS SULFÔNICOS:

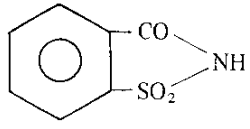
Detergentes: são sais de sódio de ácidos sulfônicos de cadeia longa; um exemplo importante é o *dodecil – benzeno - sulfonato de sódio*:



Sulfonamidas: $Ar - SO_2NH_2$ são amidas dos ácidos sulfônicos e tem grande importância como medicamentos do grupo das "sulfas"; um exemplo importante é a *sulfanilamida*.

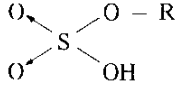


Sacarina: é a imida do ácido o - sulfo – benzóico.

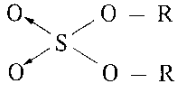


SULFATOS

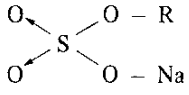
São os ésteres do ácido sulfúrico:



sulfato ácido de alquila



sulfato de alquila



sulfato alquil - metálico

São preparados, em geral, por esterificação direta:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{sulfato ácido de etila}}{(C_2H_5)HSO_4} + H_2O$$

$$C_2H_5OH + (C_2H_5)HSO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2SO_4 + H_2O$$

Os sulfato de metila e sulfato de etila são líquidos, altamente tóxicos e corrosivos. São importantes como "agentes alquilantes", pois são tão reativos quanto os haletos de metila e etila mas mais baratos do que estes; por exemplo, podemos fazer reagir:

$$2\ C_2H_5ONa + (C_2H_5)_2SO_4 \longrightarrow 2\ C_2H_5 - O - C_2H_5 + Na_2SO_4$$

no lugar de:

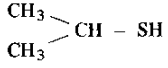
$$C_2H_5ONa + C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_5 - O - C_2H_5 + NaBr$$

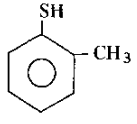
Os sulfatos alquil - metálicos, com radical alquila longo, são empregados como detergentes; exemplo:

$(C_{12}H_{25})NaSO_4$: sulfato de dodecil – sódio

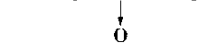
EXERCÍCIOS E TESTES

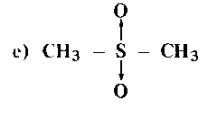
1) Dê os nomes oficiais e comuns dos seguintes compostos:

a) 

b) 

c) $CH_3 - S - C_3H_7$

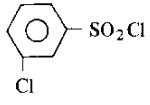
d) 

e) 

f) $CH_3 - S - S - CH_3$

g) $C_2H_5SO_3H$

h) $C_2H_5SO_2Cl$

i) 

j) $C_2H_5\ SO_2\ OCH_3$

2) Partindo de etanol, como podemos preparar: a) etanotiol; b) sulfeto de etila; c) dissulfeto de etila.

3) Como podemos preparar ácido p - tolueno – sulfônico a partir de benzeno?

4) Como podemos diferenciar quimicamente o benzenotiol, o sulfeto de metila e fenila e o ácido benzeno - sulfônico?

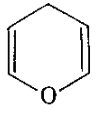
Capítulo 20

COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

DEFINIÇÕES
COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS COM
Anéis pentagonais
Anéis pentagonais fundidos com anel benzênico
Anéis hexagonais
Anéis hexagonais fundidos com anel benzênico
EXERCÍCIOS

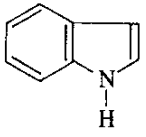
COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

Compostos heterocíclicos são compostos cíclicos contendo, no anel, um ou mais átomos diferentes do carbono.



pirano

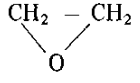
tiofeno

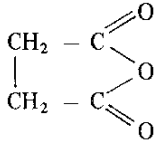


indol

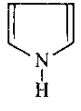
Notem que os heteroátomos mais comuns são o *nitrogênio*, o *oxigênio* e o *enxôfre.*

Na verdade, só consideramos como verdadeiros compostos heterocíclicos aqueles que possuem *anéis estáveis*. Deste modo, excluímos do presente capítulo compostos como por exemplo:

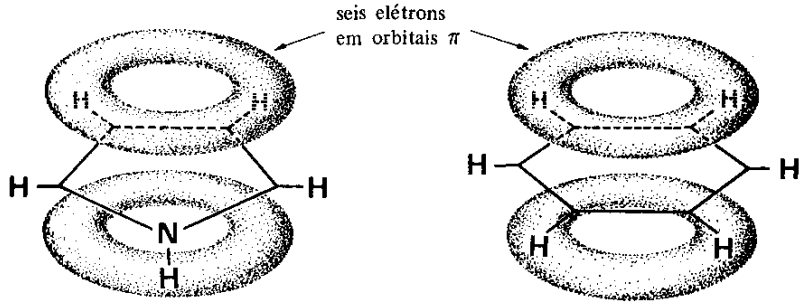
– epóxidos: 

– anidridos:  etc

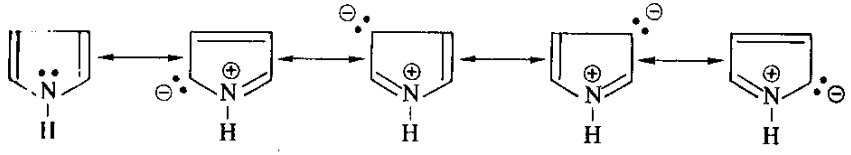
cujos anéis são rompidos com facilidade, dando reações que mais se assemelham às reações dos compostos acíclicos.

A estabilidade do *anel heterocíclico* é devida à sua semelhança com o *anel benzênico*. Assim, por exemplo, no pirrol  temos:

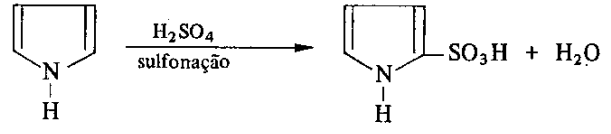
– a mesma distribuição de orbitais que no benzeno:

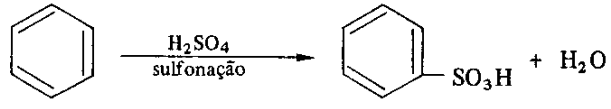


– a mesma facilidade à ressonância que há no anel benzênico:



e conseqüentemente a mesma tendência em sofrer reações de substituição e não de adição, como ocorre nos compostos aromáticos:

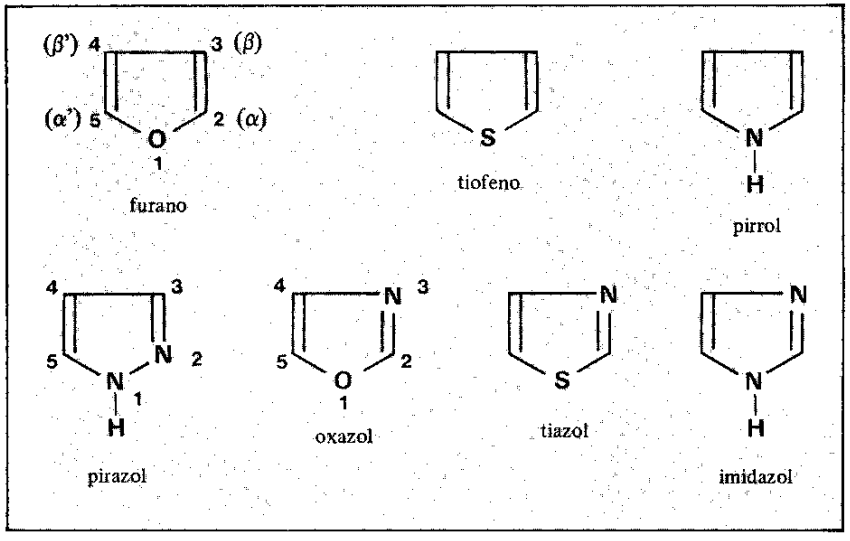




Os anéis heterocíclicos são importantes pois aparecem com grande freqüência em produtos naturais; como açúcares, hemoglobina, clorofila, vitaminas e alcalóides. Alcalóides (como cafeína, cocaína, estriquinina, etc) são compostos nitrogenados, em geral heterocíclicos, de caráter básico (daí o nome de alcalóides), que são normalmente produzidos por vegetais e têm ação enérgica sobre os animais – em pequenas doses podem servir como medicamentos, em doses maiores são tóxicos.

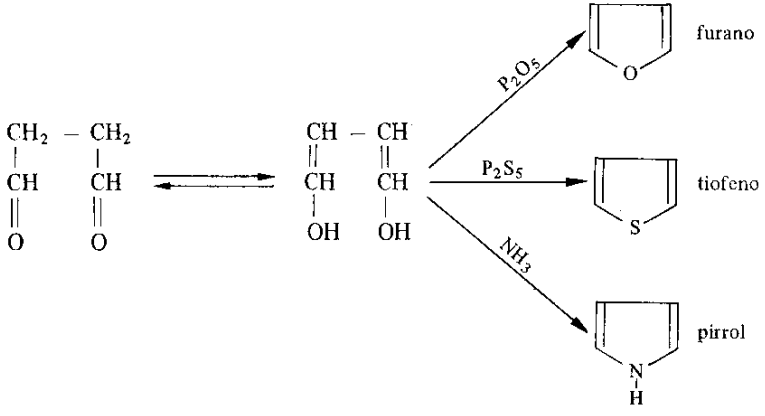
Anéis heterocíclicos existem também em medicamentos sintéticos, como por exemplo os antibióticos – penicilina, amicetina, eritromicina, etc.

COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS COM ANÉIS PENTAGONAIS



O furano aparece no alcatrão de madeira (pinheiro); o tiofeno e pirrol existem no alcatrão de hulha. O tiofeno é um líquido de propriedades físicas e químicas muito parecidas com o benzeno; o tiofeno constitui inclusive a impureza mais comum no benzeno obtido do alcatrão de hulha.

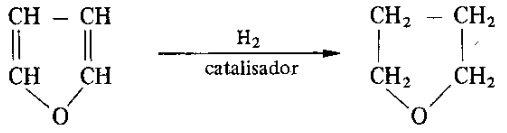
O furano, o tiofeno e o pirrol podem ser preparados a partir do aldeído succínico:



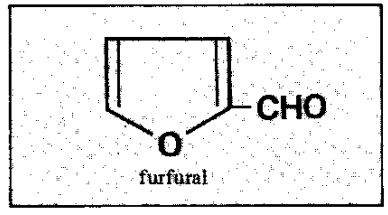
No tocante à estabilidade do anel e ao "caráter aromático" podemos dizer que:

tiofeno > pirrol > furano

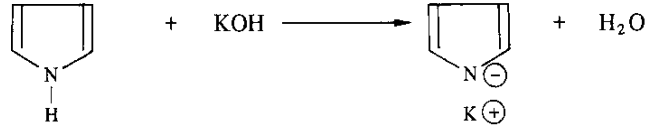
O furano por hidrogenação produz o **tetrahidrofurano** que é muito usado como solvente:



Um derivado importante do furano é o **furfural** que é obtido pela hidrólise de cereais e é usado na fabricação de plásticos e também como solvente para remover impurezas de óleos lubrificantes.

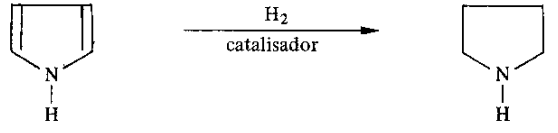


O pirrol tem caráter básico muito fraco (mais fraco que a anilina); com ácidos ele produz polímeros de cor vermelha. Frente a bases fortes, contudo, o pirrol apresenta caráter ácido:



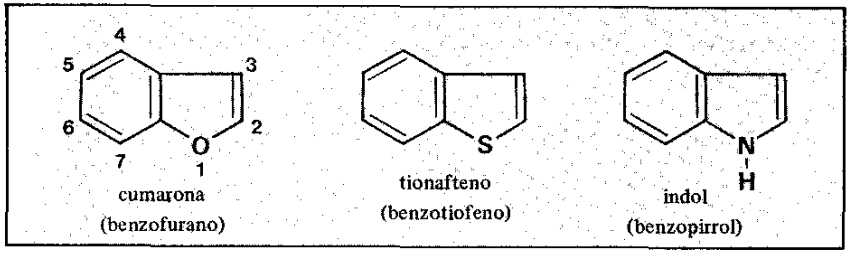
N – potássio – pirrol

Hidrogenado o pirrol produz a **pirrolidina**, cujo anel aparece na cocaína e na atropina:



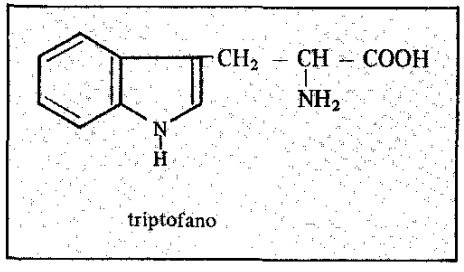
• pirrolidina

HETEROCÍCLICOS DE ANEL PENTAGONAL FUNDIDO COM ANEL BENZÊNICO



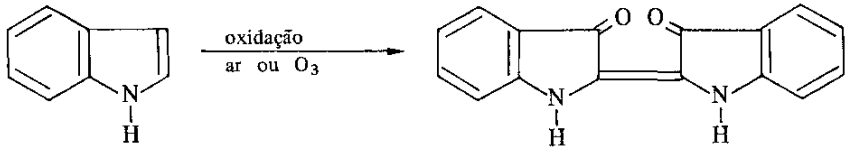
O indol é o composto mais importante deste grupo.

Do ponto de vista biológico, a importância do indol resulta do fato dele constituir o núcleo central do triptofano – um dos amino-ácidos essenciais na formação de proteínas. O núcleo do indol aparece também em certos hormônios. Por isso o indol aparece entre os produtos da putrefação intestinal.



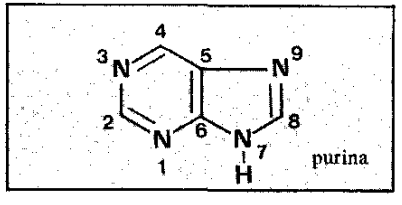
Quando puro, contudo, o indol tem odor agradável, servindo para a fabricação de perfumes.

Do ponto de vista industrial, a grande importância do indol é o fato dele servir como matéria prima para a fabricação do **índigo**, um corante azul, usado no tingimento de tecidos:

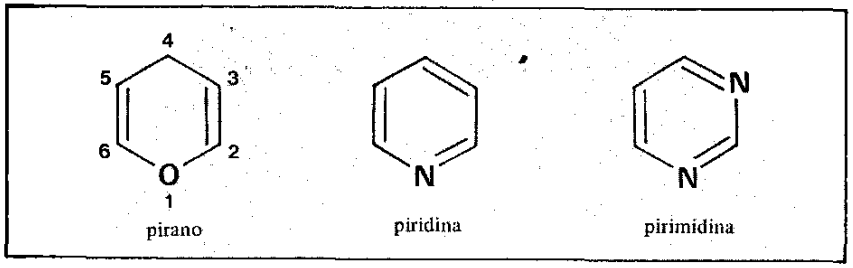


índigo

Outro composto heterocíclico, semelhante ao indol, e de grande importância biológica é a **purina**. A estrutura da purina aparece na cafeína, no ácido úrico e na adenosina (existente em ácidos nucléicos).



COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS COM ANÉIS HEXAGONAIS

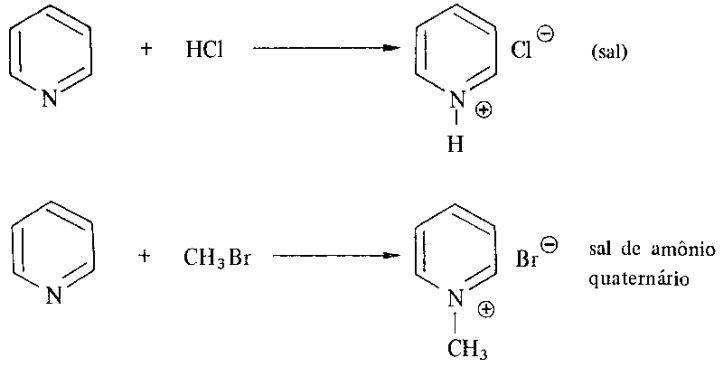


O composto mais importante desta série é a **piridina**, que é um líquido incolor, solúvel na água e de cheiro desagradável.

A piridina é encontrada no alcatrão da hulha e na fumaça de cigarro, em decorrência da decomposição da nicotina.

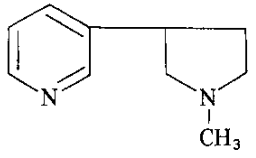
A piridina é mais estável que o próprio benzeno e sofre reações de "substituição aromática" com maior dificuldade.

A piridina tem caráter básico muito fraco, mais fraco que as aminas terciárias:

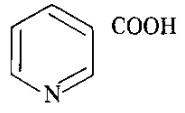


A piridina é usada como solvente, como "catalisador básico", em sínteses orgânicas e para "desnaturar" o álcool etílico (tornar o álcool etílico industrial impróprio para a fabricação de bebidas).

O núcleo da piridina aparece na:

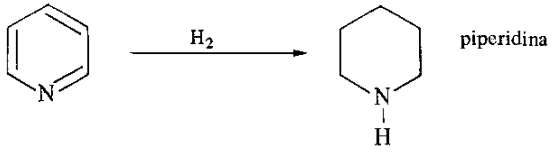


nicotina



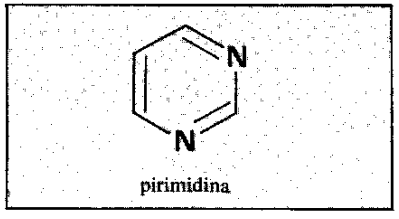
ácido nicotínico
(medicamento anti-pelagra)

Por redução, a piridina dá origem à **piperidina**, cujo núcleo aparece na cocaína e na piperina (alcalóide da pimenta branca):



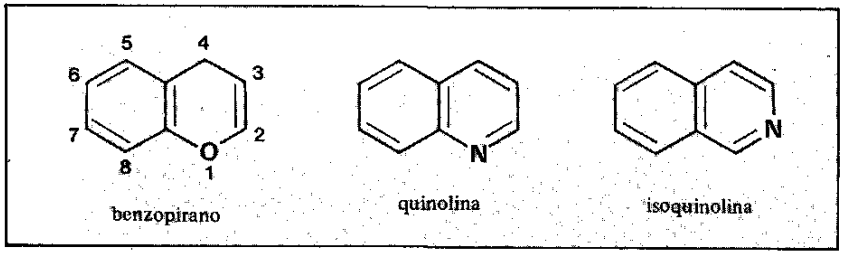
piperidina

Outro composto importante neste grupo é a **pirimidina**. Seu núcleo aparece em certos barbituratos (medicamentos usados em sedativos e soporíficos), em certas sulfas (por exemplo, sulfadiazina), e também em ácidos nucléicos.



pirimidina

HETEROCÍCLICOS DE ANEL HEXAGONAL FUNDIDO COM ANEL BENZÊNICO



benzopirano

quinolina

isoquinolina

O núcleo do benzopirano aparece em corantes de folhas, flores e frutos.

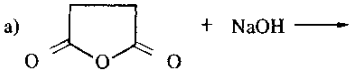
A quinolina, que é o composto mais importante do grupo, existe no alcatrão da hulha. Seu núcleo aparece na quinina.

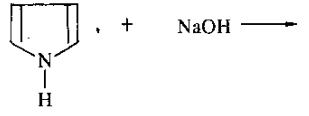
A isoquinolina ocorre também no alcatrão da hulha. Seu núcleo aparece na morfina e na papaverina.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:
   a) α - metil – furano
   b) 3 - nitro – pirazol
   c) 2 - bromo – tiazol
   d) 6 - etil – indol
   e) brometo de N - etil – piridônio

2) Complete as equações:





3) Como podemos preparar:
   a) 2, 5 - dimetil – furano a partir de uma dicetona
   b) tiofeno a partir de um dibrometo

4) Que é índigo? Como é preparado?

Capítulo 21

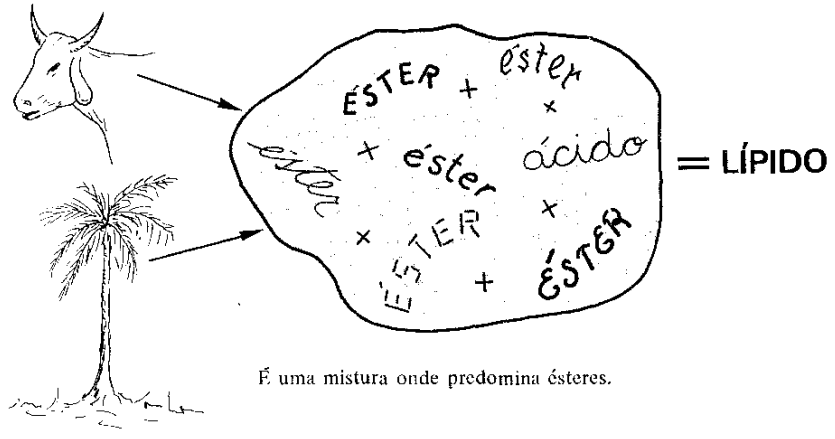
LÍPIDOS

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÃO
GLICÉRIDOS
CÉRIDOS
FOSFÁTIDOS
CEREBRÓSIDOS
EXERCÍCIOS

LÍPIDOS

DEFINIÇÃO

Chamam-se *lípidos ou lipídios* os produtos naturais de origem animal ou vegetal onde predominam *ésteres de ácidos graxos superiores.*



É uma mistura onde predomina ésteres.

Os lípidos mais comuns são conhecidos com o nome de óleos ou gorduras.

CLASSIFICAÇÃO

Lembremos que os ésteres são produtos de *ácido + álcool.* Num éster pode-se examinar qual é o ácido original e qual o álcool que está associado. Daí podemos subdividir os lípidos em diversos grupos:

a) Glicéridos

b) Céridos

c) Fosfátidos

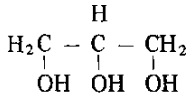
d) Cerobrósidos

Vejamos a seguir o estudo de cada um destes grupos.

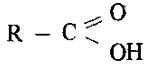
GLICÉRIDOS

Os glicéridos são misturas de ésteres onde temos:

→ parte alcoólica → *glicerina* ou *propanotriol*

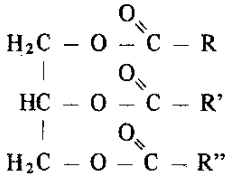


→ parte ácida → *ácidos graxos superiores*



(mais de 10 C na molécula)

A fórmula geral de um éster constituinte de um glicérido é:



a) Ácidos graxos superiores

As principais características dos ácidos graxos superiores são:

– possuem mais de 10 C na cadeia
– possuem cadeia normal podendo ter ou não duplas ligações
– são monocarboxílicos
– têm número par de átomos de carbono

Os principais ácidos deste tipo são:

saturados

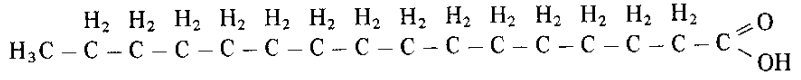
Ácido láurico	–	$C_{11}H_{23} - COOH$
Ácido mirístico	–	$C_{13}H_{27} - COOH$
Ácido palmítico	–	$C_{15}H_{31} - COOH$
Ácido esteárico	–	$C_{17}H_{35} - COOH$
Ácido cerótico	–	$C_{25}H_{51} - COOH$

insaturados

Ácido oleico	–	$C_{17}H_{33} - COOH$	(1 dupla)
Ácido ricinoleico	–	$C_{17}H_{32}(OH) - COOH$	(1 dupla)
Ácido linoleico	–	$C_{17}H_{31} - COOH$	(duas duplas)
Ácido linolênico	–	$C_{17}H_{29} - COOH$	(três duplas)

Vejamos as estruturas de alguns deles:

a-1) Ácido palmítico



que poderá ser indicado dos seguintes modos:

$$H_3C - (CH_2)_{14} - COOH$$

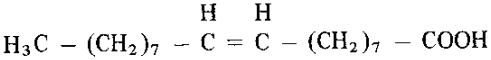
ou ainda:

a-2) Ácido esteárico

$H_3C - (CH_2)_{16} - COOH$ ou

a-3) Ácido oleico

Nesse ácido a insaturação se situa entre os carbonos 9 e 10.



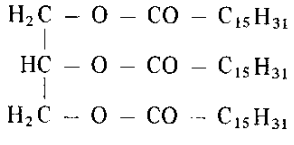
ou

Os glicéridos representam os óleos e as gorduras naturais.

Nas *gorduras* predominam ésteres de glicerina + ácido graxo *saturado.*

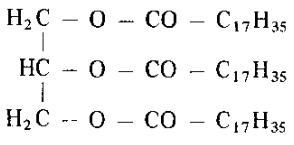
Nos *óleos* predominam ésteres de glicerina + ácido graxo *insaturado.*

Finalmente, vejamos as fórmulas estruturais de alguns ésteres participantes de óleos ou gorduras.



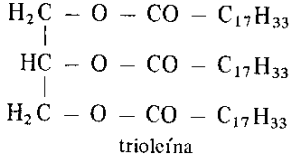
tripalmitina

(gordura)
tripalmitato de glicerila

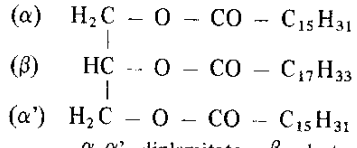


triestearina

(gordura)
triestearato de glicerila



trioleína
(óleo)
trioleato de glicerila



α, α' - diplamitato – β - oleato
de glicerila
(gordura)

Na prática um glicérido é *gordura* quando em temperatura ambiente é um *sólido*; ele será um *óleo* quando for um *líquido* já em condições ambientes. Estruturalmente, as *gorduras* possuem *radicais ácidos saturados* e os *óleos* possuem *radicais ácidos insaturados.*

Muitas vezes há interesse industrial em transformar um óleo numa gordura. Para isso basta efetuar a hidrogenação catalítica (H_2/Ni). A margarina é um produto da hidrogenação de óleos vegetais.

Vejamos alguns exemplos de óleos e gorduras.

Gorduras
- toucinho, sebo, manteiga,
- gordura de côco, etc

Óleos
- óleo de amendoim,
- óleo de oliva,
- óleo de rícino,
- óleo de linhaça, etc

Vejamos a seguir algumas propriedades dos glicéridos.

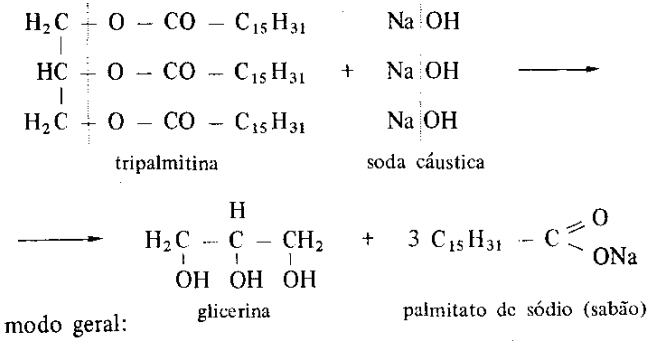
b) Saponificação

Trata-se da reação dos glicéridos com NaOH ou KOH.

Esta reação é utilizada na obtenção do sabão comum.

Um glicérido reage com a base alcalina e produz glicerina e sais de ácidos graxos superiores. O sabão é a mistura desses sais.

Exemplo:



tripalmitina — soda cáustica — glicerina — palmitato de sódio (sabão)

De modo geral:

Glicérido + Base ⟶ glicerina + sabão

Utilizando-se NaOH obtêm-se sabões sólidos que também são denominados sabões duros.

Quando se utiliza KOH obtêm-se sabões líquidos ou pastosos e são denominados de sabões moles.

c) Índice de saponificação (I.S.)

Para avaliar determinadas características de um óleo ou gordura costuma-se submetê-lo a processos analíticos dos quais resultam certos "índices". Um destes testes é o índice de saponificação.

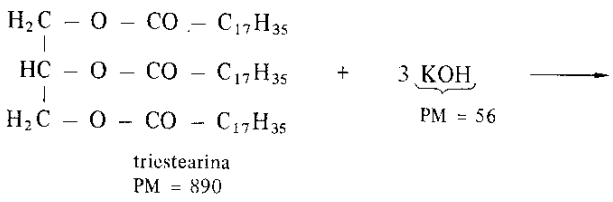
Índice de saponificação (I.S.) é o *número de miligramas* de KOH necessário para saponificar completamente 1 *grama* de óleo ou gordura.

De modo geral, o índice de saponificação oscila em torno de 200.

Exemplos:

	(I.S.)
manteiga	210 – 230
óleo de algodão	190 – 200
óleo de linhaça	180 – 195
toucinho	190 – 200

Vamos calcular o I.S. da triestearina:



triestearina
PM = 890

Efetuando-se o cálculo estequiométrico:

	(KOH)
890 g	56 000 mg × 3
1 g	x (I.S.)

$$\text{I.S.} = \frac{1 \times 56\,000 \times 3}{890}$$

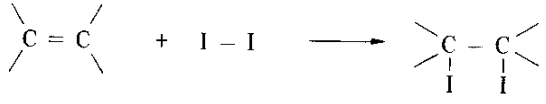
x = 188,7 mg de KOH/g de triestearina

O I.S. da triestearina é 188,7. Quanto maior o P.M. do glicérido menor será seu I.S.

d) Índice de iôdo (I.I.)

É o número de *gramas de iôdo* (I_2) capaz de reagir com 100 *gramas* de óleo ou gordura.

O iôdo é capaz de romper as duplas ligações:



O índice de iôdo avalia o *grau de insaturação* do óleo ou gordura.

Exemplos:

	I.I.
sebo de boi	30 – 50
manteiga	25 – 50
óleo de amendoim	85 – 90
óleo de baleia	110 – 150
óleo de linhaça	170 – 200

Era de se esperar que as gorduras tenham índices de iôdo bastante baixo, ao contrário dos óleos.

Quanto *mais duplas ligações* contiver na molécula *maior* será o índice de iôdo.

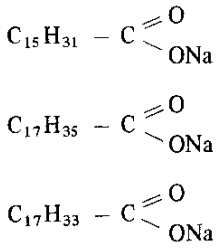
e) Rancificação

Trata-se de uma série de reações bastante complexas que se efetuam diante do O_2 do ar e também catalisadas pelas bactérias existentes no ar atmosférico. A característica desta reação é o desprendimento de um odor desagradável (rançoso). É o caso da manteiga rançosa, azeite rançoso, etc. Os óleos, em virtude da presença de duplas ligações, são mais fáceis de ser rancificados que as gorduras.

f) Sabões

Os sabões são misturas de sais de ácidos graxos superiores.

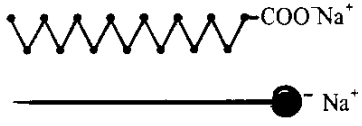
Os sabões duros são aqueles sólidos e possuem sais de sódio de ácidos graxos. Os principais sais são:



Ação de um sabão.

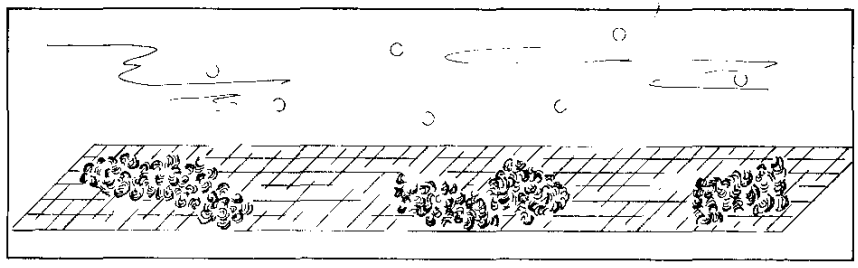
A molécula de um desses compostos é como um "alfinete".

Ela possui uma *parte apolar* que é capaz de "espetar" num lípido; possui também uma *extremidade polar* que é capaz de se dissolver na água.

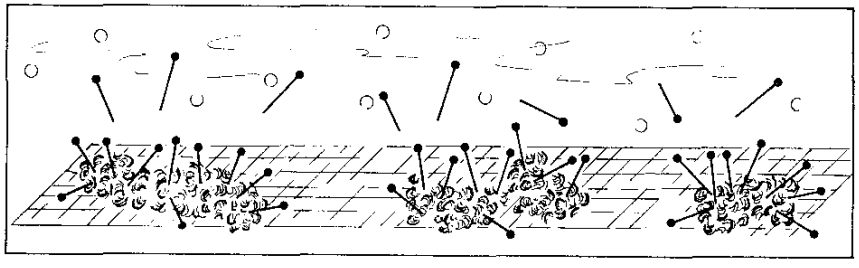


Vamos falar da lavagem de roupa com sabão.

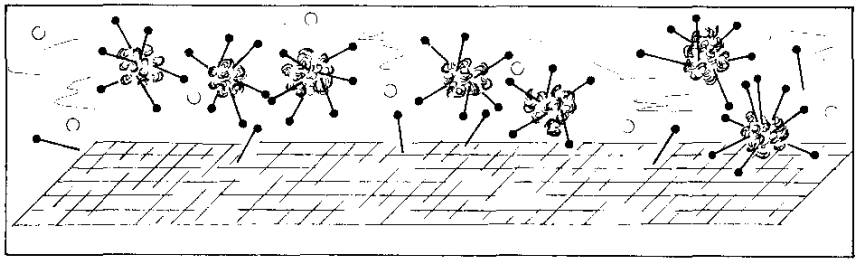
A sujeira impregnada no tecido é geralmente um lípido e este é insolúvel na água. É porque a água é *polar* e a gordura é *apolar*.



Quando se coloca sabão, os "alfinetes" espetam as impregnações gordurosas ficando com a parte [–COO] em contato com a água.



Uma agitação faz com que a "sujeira" desprenda-se na forma de pequenísimos aglomerados envoltos pelas moléculas do sabão (alfinetes).



O papel do sabão no fenômeno descrito é conhecido como ação detergente. O sabão comum foi um dos primeiros detergentes empregados.

Hoje, são fabricados muitos detergentes artificiais, principalmente empregando subprodutos da refinação do petróleo.

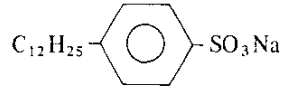
Os detergentes são também denominados de substâncias tenso-ativas, pois abaixam consideravelmente a tensão superficial da água.

Dos detergentes artificiais destacam-se aqueles que possuem o grupo SO_3Na (sulfonato de sódio).

Os alcanos obtidos do petróleo, assim como os aromáticos podem ser transformados em detergentes:

$$\underbrace{R - SO_3Na \qquad Ar - SO_3Na}_{\text{detergentes artificiais}}$$

Um exemplo importante de detergente, utilizado como produto comercial é o p-dodecil-benzeno sulfonato de sódio cuja fórmula é:



CÉRIDOS

Os céridos são mais conhecidos como ceras. Podem ser de origem animal ou vegetal: (cera de carnaúba, cera de abelha, cera de espermacete, etc).

Os cérides são constituídos de ésteres de ácidos graxos e álcoois superiores.

a) Ácido graxo superior:

Exemplos:

$C_{15}H_{31} - COOH$	$C_{25}H_{51} - COOH$
ac. palmítico	ac. cerótico

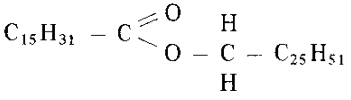
b) Álcool superior:

Os álcoois superiores são aqueles com muitos carbonos na cadeia.

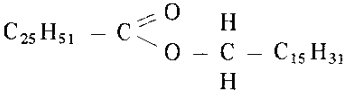
Exemplos:

$C_{15}H_{31} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - OH$	$C_{25}H_{51} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - OH$
álcool cetílico	álcool cerílico

Vejamos alguns *ésteres* constituintes das *ceras*:



palmitato de cerila



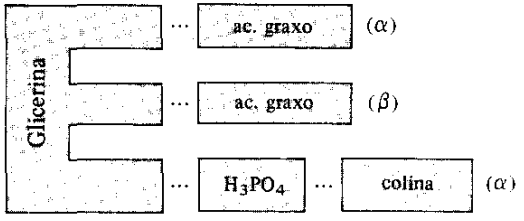
cerotato de cetila

FOSFÁTIDOS

São também conhecidos como fosfolípidos. Na constituição dos ésteres desses lípides participam:

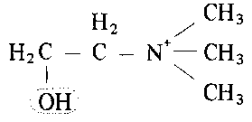
Glicerina + ácido graxo + H_3PO_4 + amino-álcool.

As *lecitinas* que são extraídas da gema do ovo e do azeite de soja e possuem a estrutura:



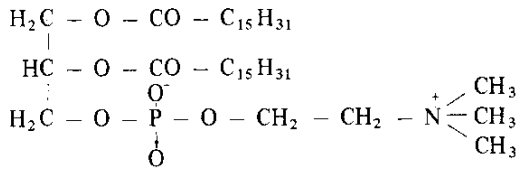
(amino - álcool)

A *colina* é um íon contendo 1 grupo amino e 1 grupo álcool cuja estrutura é:



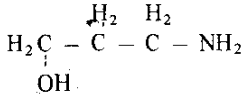
A parte alcoólica é esterificada pelo ácido fosfórico.

Exemplo de um éster fosfátido: lecitina palmítica

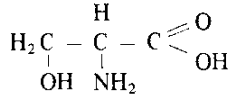


lecitina palmítica

Numa lecitina, se ao invés da colina estiver a *serina* ou a *colamina* teremos um fosfátido chamado **cefalina.**

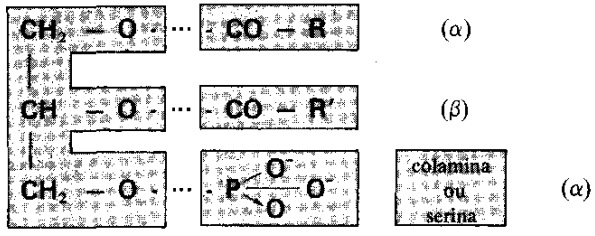


colamina



serina

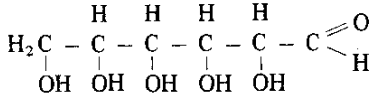
A estrutura de uma cefalina será:



CEREBRÓSIDOS

São lípidos complexos, semelhantes aos fosfátidos. As diferenças fundamentais entre um fosfátido e um cerebrósido são:

a) ao invés da glicerina temos → galactose ou glucose.
b) não possui ácido fosfórico.



glucose

Então, na constituição de um éster cerebrósido entram:

glucose (ou galactose) + ácido graxo superior + amino-álcool

Os amino-álcoois são os mesmos dos fosfátidos: colina, colamina e serina.

Os cerebrósidos são encontrados em todas as células, principalmente no tecido nervoso.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Qual é a principal função orgânica que caracteriza um lípido?

2) Qual é a diferença estrutural entre um glicérido e um fosfátido?

3) Cite 3 ácidos graxos superiores que se encontram esterificados na maioria dos glicéridos.

4) Que é índice de saponificação?

5) Que é rancificação?

6) Qual dos seguintes ácidos apresenta insaturação na cadeia carbônica?

a) ácido palmítico
b) ácido esteárico
c) ácido oleico
d) ácido butírico
e) nenhum deles

7) A diferença entre óleos e gorduras é que:

a) somente os óleos possuem cadeias normais
b) os óleos possuem peso molecular maior que das gorduras
c) somente os óleos possuem glicerina esterificada
d) os óleos possuem predominantemente cadeias insaturadas
e) os óleos possuem água de hidratação

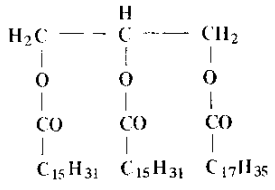
8) O índice de saponificação I.S. de um glicérido é em torno de:

a) 10
c) 100
e) 500
b) 50
d) 200

9) Os sabões comuns são:

a) ésteres de ácidos graxos
b) misturas de ácidos graxos superiores
c) misturas de sais de ácidos graxos superiores
d) compostos apolares de cadeias longas
e) misturas de hidrocarbonetos

10) O composto de fórmula



é:

a) uma lecitina
b) um cerebrósido
c) uma cefalina
d) um cérido
e) um glicérido

Capítulo 22

AMINOÁCIDOS

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÃO
IONIZAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS

PROTEÍNAS

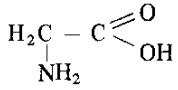
DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÃO
LIGAÇÃO PEPTÍDICA
REAÇÕES CARACTERÍSTICAS
ESTRUTURAS DAS PROTEÍNAS
DNA E RNA
EXERCÍCIOS

AMINOÁCIDOS

DEFINIÇÃO

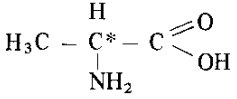
São compostos que apresentam as funções amina ($-NH_2$) e ácido ($-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$), podendo ou não aparecer outras funções.

Exemplos:



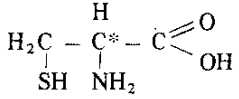
ac. α - amino – etanóico

(glicina)



ac. α - amino – propanóico

(alanina)



ácido α - amino – β - tiol – propanóico

(cisteína)

Nos amino-ácidos *sempre existe* um *grupo amino* ($-NH_2$) ligado ao *carbono* α (vizinho da carboxila).

O carbono α é assimétrico, razão pela qual todos os amino-ácidos (exceção da glicina) possuem isômeros ópticos.

Os *amino-ácidos* possuem nomes particulares e sua grande importância se deve ao fato de serem *constituintes das proteínas.*

CLASSIFICAÇÃO

a) Quanto ao número de grupos $-NH_2$ e $-COOH$

Em relação a esse critério existem 3 tipos de amino-ácidos.

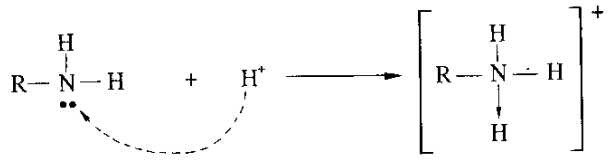
I) – compostos de caráter neutro

II) – compostos de caráter ácido

III) – compostos de caráter básico

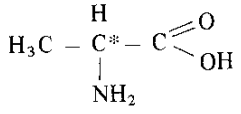
I) Os amino-ácidos de *caráter neutro* possuem 1 *grupo* $-NH_2$ e 1 *grupo* $-COOH$.

Lembre-se de que o grupo $-NH_2$ é capaz de receber próton o que lhe confere o caráter básico.

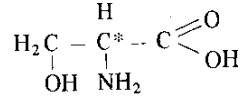


Então: um radical ácido + um radical básico, resulta na molécula, um caráter neutro.

Exemplos:

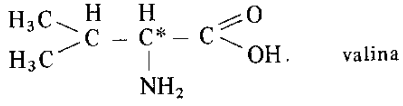


alanina



serina

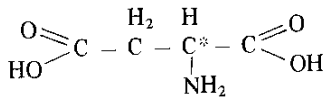
(o –OH do carbono 3 não é nem ácido nem básico)



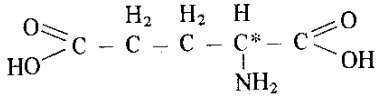
valina

II) Os amino ácidos que possuem 2 *carboxilas* e apenas 1 *grupo amino* são aqueles de *caráter ácido.*

Exemplos:



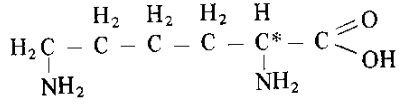
ácido aspártico



ácido glutâmico

III) Os amino-ácidos de *caráter básico* possuem *um grupo* $-COOH$ e *mais de um grupo* $-NH_2$.

Exemplo:

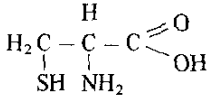


lisina

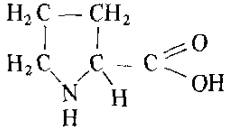
b) Quanto ao tipo de cadeia

Os amino-ácidos podem ser de *cadeia alifática*, de *cadeia heterocíclica* ou de *cadeia aromática.*

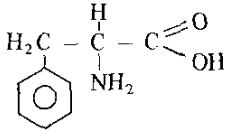
Exemplo:



cisteína
(alifática)



prolina
(heterocíclica)



fenil-alanina
(aromática)

c) Quanto à sintetização nos animais

À primeira vista, poderíamos imaginar a existência de um número muito grande de amino-ácidos. Na prática, a *hidrólise das proteínas* (fonte de amino-ácidos) só produz cerca de 20 *amino-ácidos.*

Destes, apenas 8 *não são sintetizados* nos mamíferos e no entanto eles são necessários na dieta alimentícia. Eles são chamados amino-ácidos *essenciais ou indispensáveis.*

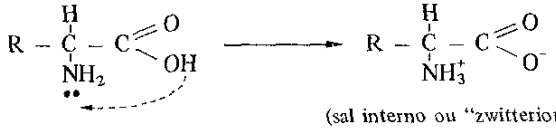
Esses amino-ácidos são: *triptofano, lisina, fenilalanina, leucina, isoleucina, valina, treonina* e *metionina.*

Os demais amino-ácidos são sintetizados pelos animais e portanto não é obrigatória a sua presença nos alimentos. São denominados de amino-ácidos *não essenciais.*

IONIZAÇÃO DOS AMINO-ÁCIDOS

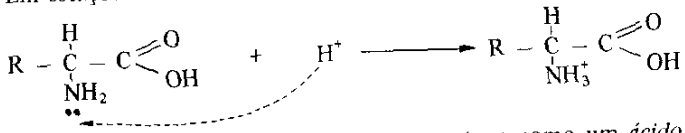
A molécula de um aminoácido possui radical ácido e básico que pode ionizar-se conforme a natureza do solvente onde se acha o amino-ácido. Em geral, os amino-ácidos são sólidos, solúveis em água e muito pouco solúvel no álcool etílico e solventes orgânicos.

Na *água*, o próton da carboxila pode unir-se ao grupo amino; disso resulta um "sal interno" ou "zwitterion".

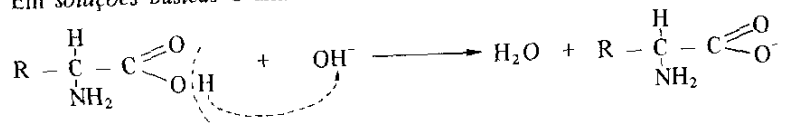


(sal interno ou "zwitterion")

Em *soluções ácidas* o amino-ácido comporta-se como uma *base*:



Em *soluções básicas* o amino-ácido comporta-se como um *ácido*:



Portanto, os amino-ácidos possuem caráter *anfótero.*

Conforme o amino-ácido esteja em solução ácido ou em solução básica sofre cataforese ou anaforese. (Veja no livro 3 – capítulo de colóides – a eletroforese).

Eletroforese é o movimento de migração de agrupamentos eletrizados para um eletrodo, numa solução.

Chama-se *cataforese* o movimento de partículas de *carga negativa* migrando-se para o cátodo.

Da mesma forma, quando *íons positivos* migram para o ânodo, temos a *anaforese.*

Um amino-ácido, sofre ionização em solução aquosa. Vimos que a natureza da carga (neutra, positiva ou negativa) que vai aparecer, depende do meio onde o amino ácido é dissolvido. Então, o mesmo amino-acido pode sofrer *cataforese* ou *anaforese* conforme o pH da solução onde é colocado esse amino-ácido.

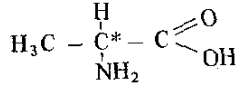
Vamos preparar uma solução onde o amino-ácido não sofre eletroforese. O pH dessa solução é chamado pHi – ponto isoelétrico.

Numa solução onde o pH é igual ao pHi do amino-ácido em questão, a molécula desse amino-ácido estará neutra. Isto quer dizer que as cargas positivas igualam-se com as cargas negativas desse amino-ácido.

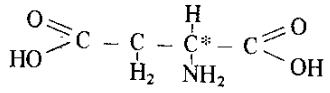
Nos amino-ácidos neutros (monoamino–monocarboxílico), o pHi é aproximadamente 5,5 – 6.

Nos amino-ácidos (monoamino–dicarboxílico), o pHi será num meio bastante ácido ou seja, aproximadamente 3.

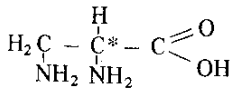
Já nos amino-ácidos básicos (diamino ou poliamino–monocarboxílico), o pHi é 9 a 10.



alanina – pHi = 6,00



ac. aspártico – pHi = 2,77



lisina – pHi = 9,74

PROTEÍNAS

DEFINIÇÃO

As proteínas são macromoléculas que resultam principalmente da condensação de amino-ácidos, encontrados nos animais e vegetais, e constituem os mais complexos compostos já conhecidos.

Elas constituem juntamente com os lípides e glúcides os alimentos e os constituintes essenciais para os seres humanos.

Estas macromoléculas possuem pesos moleculares que variam desde alguns milhares até vários milhões. Vejamos alguns exemplos:

Proteína	**Encontrada no**	**P.M. aproximado**
Gliadina	trigo	28.000
Albumina	ovo	42.000
Hemoglobina	sangue	65.000
Caseína	leite	375.000
Virus	–	250.000.000

CLASSIFICAÇÃO

As proteínas são divididas em 2 grupos de acordo com o peso molecular das mesmas. Temos os *Proteídos* e os *Peptidos*. Os proteídos são as proteínas no seu estado natural; ou seja, de animais e vegetais. Os peptidos são produtos de *hidrólise* já avançada dos *proteídos*, apresentando menor peso molecular.

Os proteídos podem ser classificados em:

a) **Proteídos simples** ou Holoproteídos – { são aqueles que por hidrólise só produzem amino-ácidos

b) **Proteídos complexos** ou Heteroproteídos – { sáó proteínas que por hidrólise produzem amino-ácidos e outras substâncias

Estas substâncias que não são amino-ácidos são denominadas de *grupo prostético* e podem ser: ácido fosfórico, glúcides, lípidos, etc.

PROTEÍNAS
- **Proteídos**
  - Holoproteídos { por hidrólise só produzem aminoácidos
  - Heteroproteídos { por hidrólise produzem amino-ácidos + grupo prostético
- **Peptidos** { resultam da hidrólise dos proteídos

Os *holoproteídos* podem ser classificados em diversos grupos conforme a solubilidade, peso molecular, coagulação por calor, etc. Os principais grupos são:

I) Albuminas – na clara do ovo

II) Globulinas – seroglobulina do sangue

III) Histonas – no pâncreas, no rim

IV) Protaminas – esperma do salmão, arenque

V) Prolaminas e Glutelinas – nos cereais

Os *heteroproteídos* podem ser classificados de acordo com o *grupo prostético*.

Os principais grupos são:

I) Fosfoproteínas – são aqueles onde o grupo prostético é o ácido fosfórico. Exemplo: caseína do leite.

II) Cromoproteínas – o grupo prostético é a porfirina – o mais importante é que eles contêm um metal como ferro, magnésio, etc. Exemplo: clorofila, hemoglobina. São coloridas e daí o nome (cromo = cor).

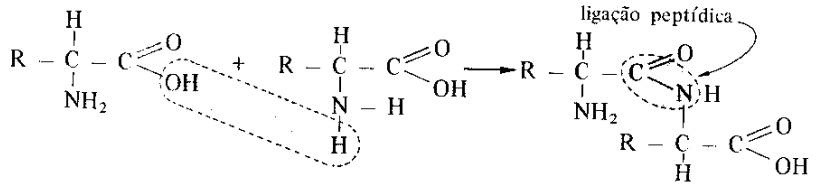
III) Nucleoproteínas – estas proteínas dão por hidrólise ácidos nucleicos como grupo prostético. Exemplo: no virus.

IV) Glucoproteínas – o radical prostético é um glúcide.

V) Lipoproteínas – o radical prostético é um lípido.

LIGAÇÃO PEPTÍDICA

Os amino-ácidos possuem a capacidade de condensar-se. Na molécula de um amino-ácido a carboxila de uma molécula pode ligar-se ao grupo amino da outra molécula.



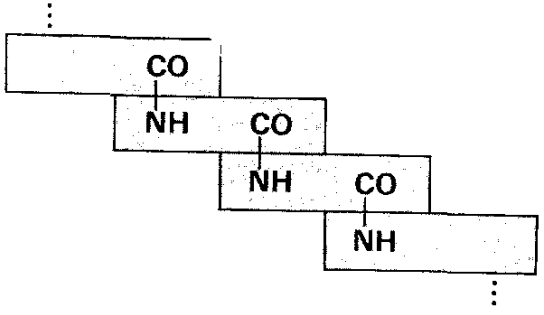
Esta ligação entre as duas moléculas é chamada *ligação peptídica.*

Você já percebeu que esta molécula obtida com a ligação peptídica pode ligar-se a outra molécula de amino-ácido e assim sucessivamente.

Designemos a ligação peptídica por **– CO – NH –**.

Os amino-ácidos podem condensar-se resultando moléculas dipeptídicas, tripeptídicas, etc.

Desta forma, Fischer conseguiu sintetizar cadeias com até 19 moléculas condensadas.



Molécula de um péptido – são moléculas de amino-acidos unidas por ligações peptídicas.

REAÇÕES CARACTERÍSTICAS DAS PROTEÍNAS

São reações que produzem colorações que caracterizam as proteínas:

a) Reação Xantoproteica

Quando você trabalha com ácido nítrico sua mão fica amarelada. Trata-se da reação do HNO_3 com a proteína da pele que dá uma coloração amarela. Esta coloração é devida à formação do ácido pícrico.

b) Reação de Millon

Quando se ferve uma solução de uma proteína com nitrato mercúrico $Hg(NO_3)_2$, forma-se um coágulo vermelho pardo.

c) Reação da ninhidrina

Aquecendo-se uma proteína e depois adicionando-se a ninhidrina forma-se uma coloração azul por causa da reação desse reagente com os amino-ácidos resultantes da proteína.

A ninhidrina é utilizada na cromatografia de papel para reconhecer os amino-ácidos.

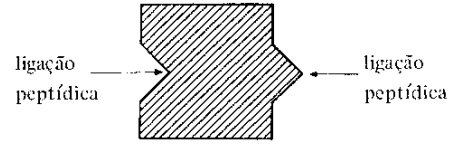
ESTRUTURAS DAS PROTEÍNAS

Como se dispõe no espaço uma molécula tão gigante como de uma proteína?

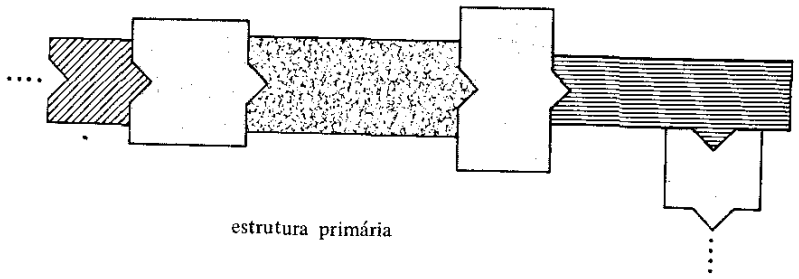
Após minuciosos estudos chegou-se à conclusão de que as moléculas de amino-ácidos formam estruturas classificadas em *primária, secundária* e *terciária.*

a) Estrutura primária

Vamos admitir que a molécula de um amino-ácido seja assim:



Se as moléculas de amino-ácidos dispõem-se apenas em seqüência, teremos uma estrutura primária.



estrutura primária

Temos uma seqüência como as pedras do "jogo de dominó".

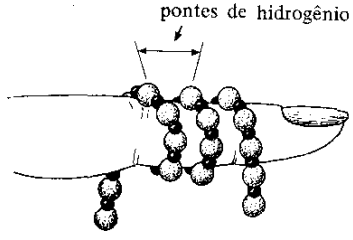
As moléculas em seqüência podem ser iguais ou diferentes.

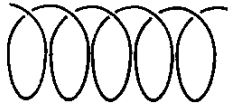
A insulina possui uma estrutura primária.

b) Estrutura secundária

Imagine uma estrutura primária com as moléculas lineares.

Vamos supor um colar: as "contas" do colar representam as moléculas dos amino-ácidos. Vamos agora enrolar o colar no dedo formando uma espiral. Esta é a estrutura secundária de uma proteína.





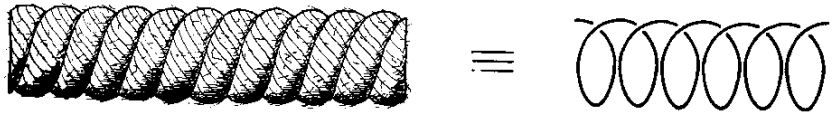
estrutura helicoidal ou secundária.

A estrutura espiral ou helicoidal é mantida graças às pontes de hidrogênio entre as moléculas que se aproximam na espiral.

Neste grupo estão as proteínas fibrosas, como a queratina encontrada na unha.

c) Estrutura terciária

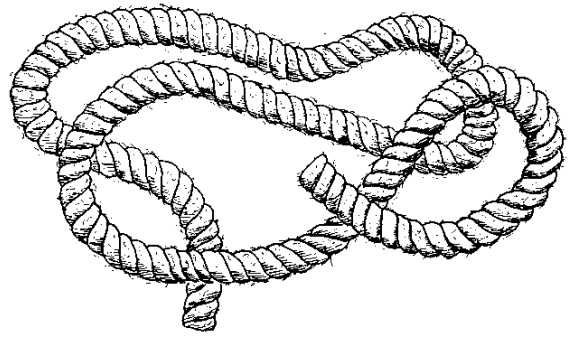
Imagine agora uma corda comum.



Vamos supor que essa corda representa uma proteína com estrutura *secundária.*

Agora tomemos um pedaço dessa corda e coloquemos no chão deixando-a contorcer como quando a gente solta um fio de macarrão no prato.

Esta estrutura é a terciária. Com este tipo de estrutura temos a hemoglobina.



estrutura terciária

Então, este amontoado da corda é uma estrutura terciária; se esticarmos a corda teremos uma estrutura secundária e se destorcermos os fios da corda temos uma estrutura primária.

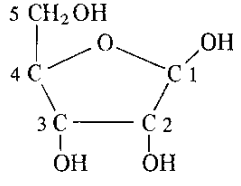
DNA e RNA

DNA – ácido desoxiribo-nucleico
RNA – ácido ribo-nucleico

Estes ácidos são os responsáveis pela reprodução das células.

Vejamos em primeiro lugar os constituintes dos ácidos desoxiribonucleico (DNA) e ribonucleico (RNA).

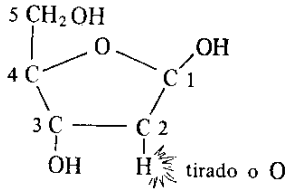
a) D-Ribose



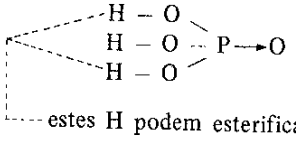
os hidrogênios não foram desenhados.

b) Desoxi-D-ribose

Basta tirar o oxigênio do –OH ligado ao carbono-2



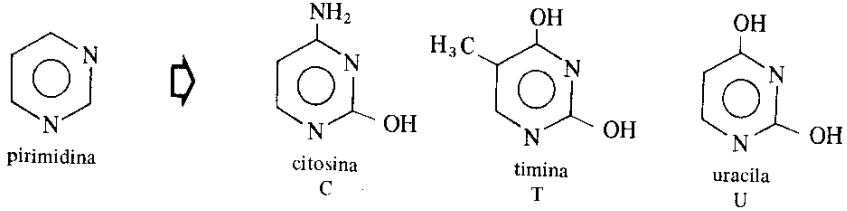
c) Ácido fosfórico



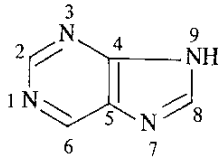
d) Bases

Temos duas espécies de bases: as *pirimidínicas* e as *purínicas.*

Bases pirimidínicas – são derivados da pirimidina e são apenas três: citosina, timina e uracila.



Bases purínicas – são derivados da purina.
São apenas dois: adenina e guanina.



Adenina – é o 6-amino purina = **A**

Guanina – é o 2-amino – 6-hidroxi purina = **G**

São apenas essas 8 substâncias que formam os ácidos nucleicos responsáveis pelos códigos genéticos.

E eis a pergunta: como pode com tão poucos compostos estabelecer uma diversificação tão grande de genes?

Esta pergunta poderia ser comparada com a seguinte: Como pode o código Morse ter apenas *ponto* e *traço* (· e –) e emitir tão variado número de mensagens?

Achamos que o leitor já entendeu que a possibilidade de associações dessas moléculas é praticamente um número quase infinito.

No entanto existe uma seqüência com determinadas restrições na formação desses ácidos nucleicos.

Estrutura do DNA

No DNA participam as seguintes moléculas:

a) *o açúcar* que é a desoxiribose – chamaremos de **S**

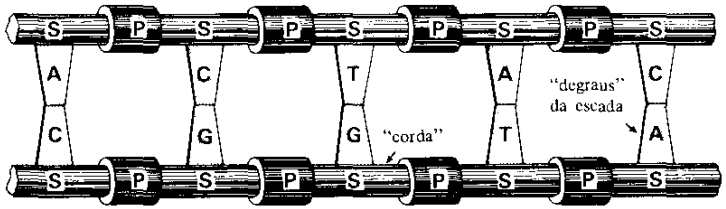
b) *o ácido* que é o fosfórico – chamaremos de **P**

c) *as bases*: Adenina – **A**, Guanina – **G**, Citosina – **C** e Timina – **T**.

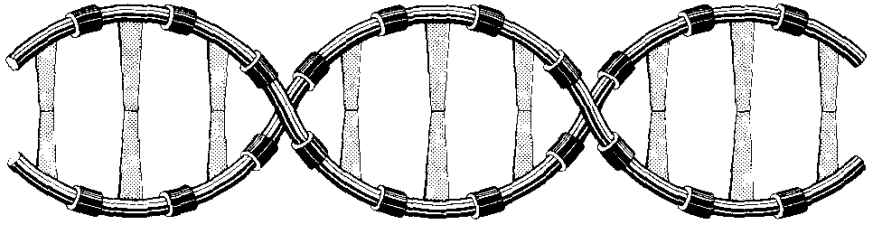
Vamos "imaginar" a construção de uma molécula de DNA.

Primeiro pensemos na *seqüência linear* da esterificação do H do ácido fosfórico com o HO– da desoxiribose. As moléculas estão alternadas nesta seqüência.

Agora imaginemos duas fileiras dessas colocadas paralelamente. Vamos ligar as moléculas S dessas filas de modo semelhante àquela *escada de corda* usada pelos marinheiros. Para ligar as moléculas de S vamos utilizar sempre *duas moléculas de base* sendo uma pirimidínica (**A** ou **G**) e outra purínica (**C** ou **T**). Estas bases ligam entre si com pontes de hidrogênio.



Agora basta torcer a escada e teremos o modelo do DNA apresentado por Watson-Crick.



Modelo de Watson-Crick para o DNA.

Estrutura do RNA

O RNA apresenta uma estrutura semelhante ao do DNA.

Agora ao invés de desoxiribose temos a *ribose*. Ao invés da tiamina temos o *uracilo*.

Então, no RNA participam:

a) *o açúcar* – a ribose – **S**

b) o *ácido* – H_3PO_4 – **P**

c) *as bases*: Adenina – **A**, Guanina – **G**, Citosina – **C** e Uracilo – **U**

O RNA forma também molécula helicoidal análoga à do DNA.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Escreva a fórmula do mais simples amino-ácido que possui carbono assimétrico. Dê seu nome oficial.

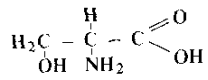
2) Que são amino-ácidos essenciais? Quantos são ao todo?

3) Que é um zwitterion?

4) Que é ligação peptídica?

5) Que é grupo prostético de um heteroproteído?

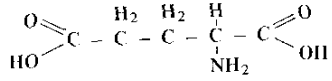
6) A serina de fórmula:



possui, em solução aquosa, caráter predominantemente:

a) ácido b) básico
c) neutro d) alcoólico
e) nada se pode afirmar

7) O pHi do amino-ácido:



(ácido glutâmico)

será aproximadamente:

a) 3 b) 7
c) 10 d) 14
e) nada se pode afirmar

8) A forma helicoidal de uma proteína corresponde à proteína de estrutura:

a) primária
b) secundária
c) terciária
d) quaternária

9) A diferença entre o DNA e o RNA está:

a) no açúcar e numa base
b) somente no açúcar
c) somente na base
d) no ácido e na base
e) no ácido e no açúcar

10) Tanto o DNA como o RNA são moléculas de estrutura:

a) linear
b) helicoidal
c) axial
d) isometral
e) desordenada

Capítulo 23

GLÚCIDES

DEFINIÇÃO
CLASSIFICAÇÃO
ESTRUTURA E NOMENCLATURA DAS OSES
EPÍMEROS
TAUTOMERIZAÇÃO
REAÇÕES COM FENIL-HIDRAZINA
CICLIZAÇÃO
MUTA-ROTAÇÃO
PRINCIPAIS GLÚCIDES
EXERCÍCIOS

GLÚCIDES

DEFINIÇÃO

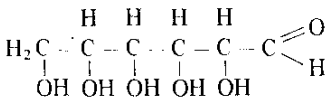
Glúcides, hidratos de carbono ou açúcares são compostos que se encontram em grande abundância no reino vegetal e animal.

O nome hidrato de carbono deve-se ao fato de os primeiros glúcides descobertos, obedecerem a fórmula $C_x(H_2O)_y$.

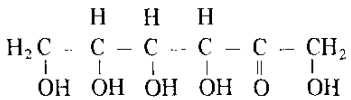
A atual definição é:

Glúcides são compostos de função mista: (poliálcool + aldeído) ou (poliálcool + cetona).

Exemplos:



glucose
(poliol + aldeído)



frutose
(poliol + cetona)

CLASSIFICAÇÃO

A classificação dos glúcides segue o quadro abaixo:

- **Glúcides**
  - **OSES**
    - **Aldoses**
    - **Cetoses**
  - **OSÍDEOS**
    - **holosídeos**
    - **heterosídeos**

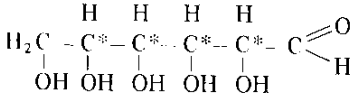
As *oses* são os glúcides que *não se hidrolisam*. Os *osídeos* podem sofrer *hidrólises produzindo oses*.

As aldoses são as oses que possuem a função mista poliálcool + aldeído, enquanto nas cetoses temos poliálcool + cetona.

Tanto as aldoses como as cetoses possuem C* assimétricos. Daí resulta a existência de muitos isômeros ópticos. Na prática somente poucos desses isômeros ocorrem nos produtos naturais.

Os isômeros mais importantes receberam nomes particulares. Embora os nomes sejam bastante diferentes, sendo isômeros ópticos, eles possuem a mesma fórmula plana.

Exemplo:



com esta fórmula plana existem as estruturas **D** e **L** de:

- Alose
- Altrose
- Glucose
- Manose
- Gulose
- Idose
- Galactose
- Talose

Pelo cálculo, sendo 2^n C* temos $2^4 = 16$ isômeros opticamente ativos, sendo 8 estruturas *d* e 8 estruturas ℓ.

Os osídeos são classificados em:

– *holosídeos* – quando a sua hidrólise *só produz oses*

heterosídeos – quando a sua hidrólise produz *oses* ao lado de *outros compostos.*

Nos *holosídeos* podemos falar ainda em *dissacarídeos, trissacarídeos,* etc, de acordo com o *número de oses* que eles produzem pela hidrólise.

Exemplos:

(dissacarídeo)
- sacarose $\xrightarrow{+H_2O}$ glicose + frutose
- maltose $\xrightarrow{+H_2O}$ glicose + glicose
- lactose $\xrightarrow{+H_2O}$ glicose + galactose

(polissacarídeo) amido $\xrightarrow{+H_2O}$ n glicose

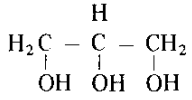
Nos heterosídeos, a hidrólise produz ose e outros compostos que podem ser orgânicos e inorgânicos.

amigdalina $\xrightarrow{+H_2O}$ 2 glicose + $HCN\uparrow$ + benzaldeído

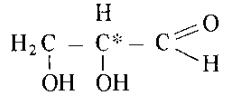
A amigdalina é encontrada em amêndoas amargas.

ESTRUTURA E NOMENCLATURA DAS OSES

As oses podem ser consideradas como derivadas do *aldeído glicérico.*

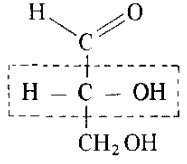


glicerina

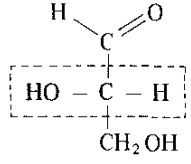


aldeído glicérico

No aldeído glicérico temos um átomo de C* assimétrico. Temos então duas estruturas: **D** (destrógira) e **L** (levógira). Vamos indicar da seguinte forma:



ald. D-glicérico



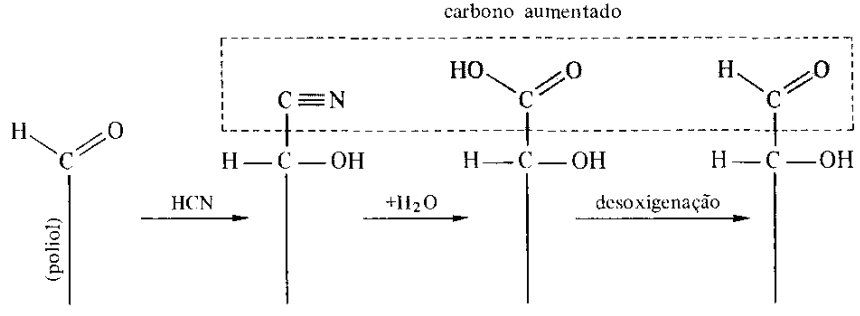
ald. L-glicérico

A molécula é desenhada na vertical. Por *convenção* se o –OH do carbono assimétrico ficar do lado *direito*, a fórmula representa o *aldeído D-glicérico*; se ficar no lado *esquerdo* será o *aldeído L-glicérico.*

Esta representação foi estabelecida por Emil Fischer que em sua série de pesquisas elucidou as estruturas de todos os isômeros da frutose e glicose.

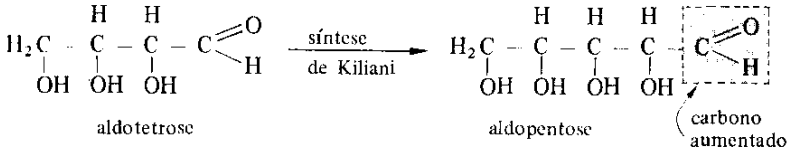
Por outro lado, Kiliani descobriu que a partir dos *aldeídos glicéricos* poderia se obter *outras oses com mais átomos de carbono.*

A síntese de Kiliani é assim esquematizada:



Desta forma uma aldotetrose pode produzir uma aldopentose, e assim sucessivamente, aumentando 1 átomo de carbono na ose.

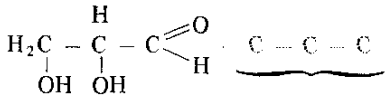
Exemplo:



Portanto, pode-se admitir teoricamente que uma hexose surgiu do crescimento de uma triose, ou seja do aldeído glicérico.

aldeído glicérico (triose) ⟶ tetrose ⟶ pentose ⟶ hexose

Mas está claro o lado do crescimento da molécula.

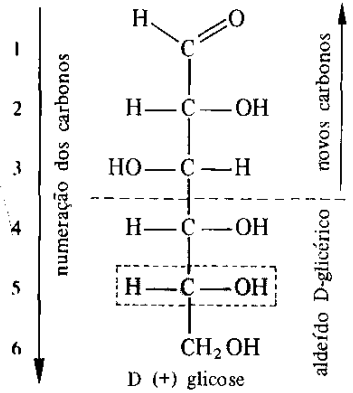


A numeração nos aldeídos inicia-se da aldoxila. Por exemplo, o *penúltimo carbono* que é assimétrico é o mesmo *carbono assimétrico* do aldeído glicérico. Então, partindo-se do *aldeído D-glicérico* sempre o penúltimo carbono será *D*.

Nas *oses* coloca-se a letra *D* ou *L* conforme o *–OH do penúltimo carbono* esteja no lado *direito ou esquerdo*, respectivamente na fórmula estrutural. Isto porque esta ose pode ser admitida, derivada do aldeído glicérico *D* ou *L*.

Quanto ao poder rotatório indicamos (+) se a ose for destrógira e (–) se ela for levógira.

Exemplos:

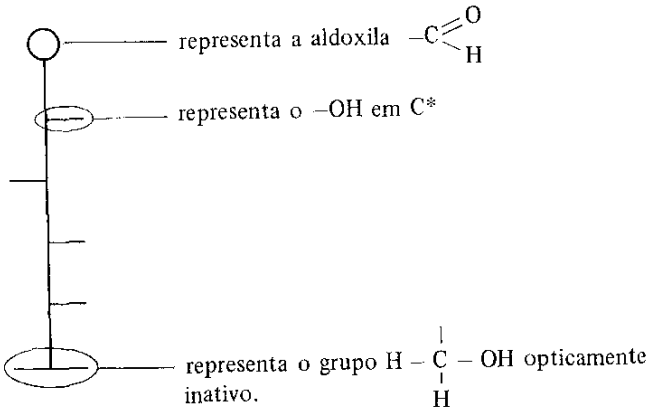


A D (+) glicose pode ser interpretada do seguinte modo:

a) Ela resultou do crescimento do aldeído D-glicérico – daí a letra D.

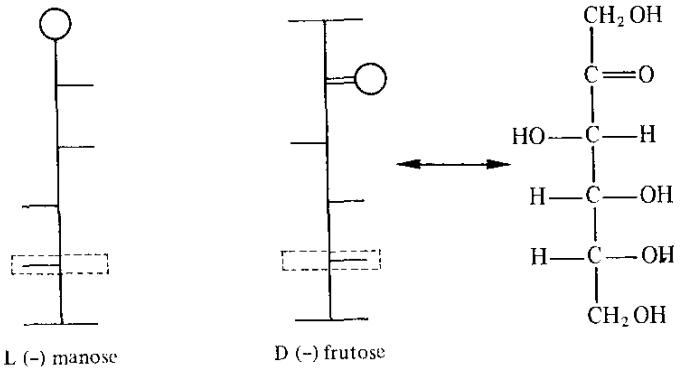
b) A molécula é destrógira ou seja, é capaz de produzir rotação no sentido horário para o plano da luz polarizada. É por isso que tem o sinal (+)

Uma maneira de representar a D (+) glicose com maior simplificação é:



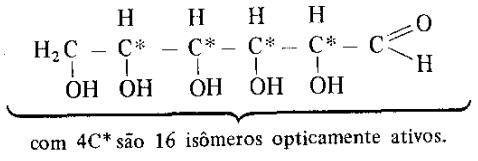
Os átomos de H não foram representados.

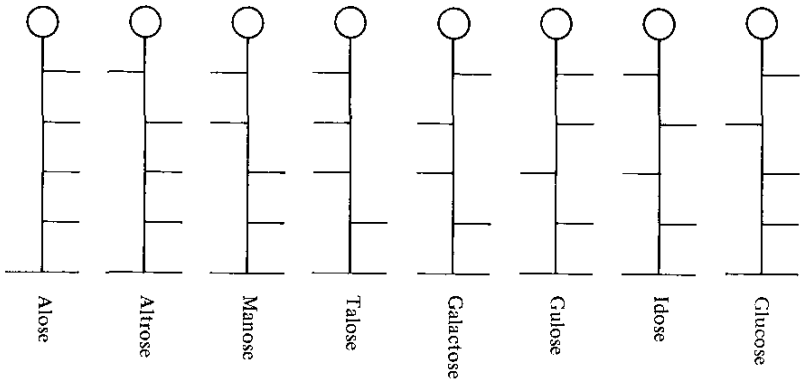
Vejamos outros exemplos:



As duas moléculas são levógiras. No entanto, a frutose tem a letra D porque a estrutura faz lembrar o aldeído D-glicérico ao examinarmos o penúltimo carbono.

As estruturas das oito aldohexoses cada uma tendo o par de enantiomorfos D e L são.





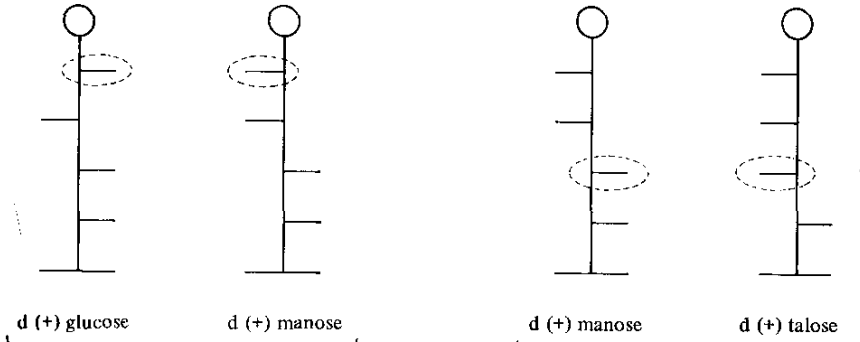
Estruturas D

As estruturas ℓ são as respectivas imagens especulares.

EPÍMEROS

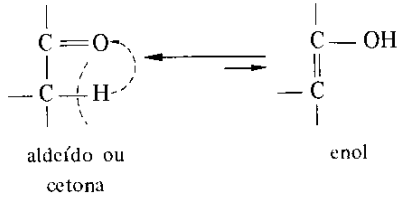
Duas *oses isômeras são epímeras* quando diferem nas posições do –OH de apenas 1 carbono.

Exemplos:



TAUTOMERIZAÇÃO

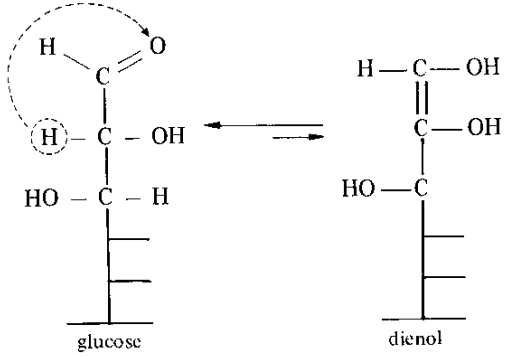
As *oses* em *solução aquosa* sofrem o fenômeno da tautomerização que é característica dos aldeídos e cetonas.



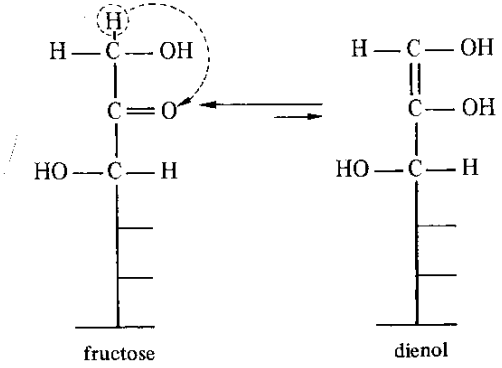
O carbono vizinho da carbonila já possui –OH. Surge então um dienol em equilíbrio tautomérico.

A glicose, a frutose e a manose produzem o mesmo dienol já que nelas, os carbonos 3, 4, 5 e 6 são iguais.

Vejamos a enolização da glicose:

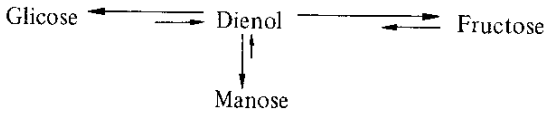


Vejamos agora a enolização da fructose:



Reparem que o dienol é o mesmo, tanto da glicose como da fructose. O mesmo dienol é obtido na enolização da manose.

Na realidade, quando se coloca *qualquer uma dessas três oses*, estabelece-se um *equilíbrio dinâmico* entre esses compostos com o dienol.



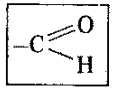
Um fato interessante é o comportamento da fructose diante de reativos oxidantes como o Licor de Fehling.

Recordemos que:

Aldeído + Licor de Fehling ⟶ precipitado vermelho

Cetona + Licor de Fehling ⟶ não reage

Evidentemente que a glicose e a manose reduzem o licor de Fehling, pois possuem o grupo aldoxila



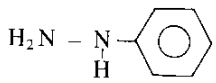
A fructose que não possui aldoxila por ser uma cetose não deveria reduzir o licor de Fehling. No entanto ela precipita o licor de Fehling.

A explicação é esta: quando se coloca a fructose diante do "licor" ela se tautomeriza e o dienol transforma-se parte em glicose e parte em manose.

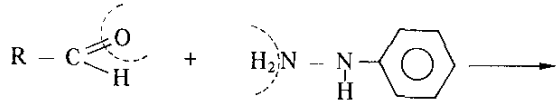
A presença dessas aldoses é que precipita o "licor".

REAÇÕES COM FENIL-HIDRAZINA

Esta é a fenil-hidrazina

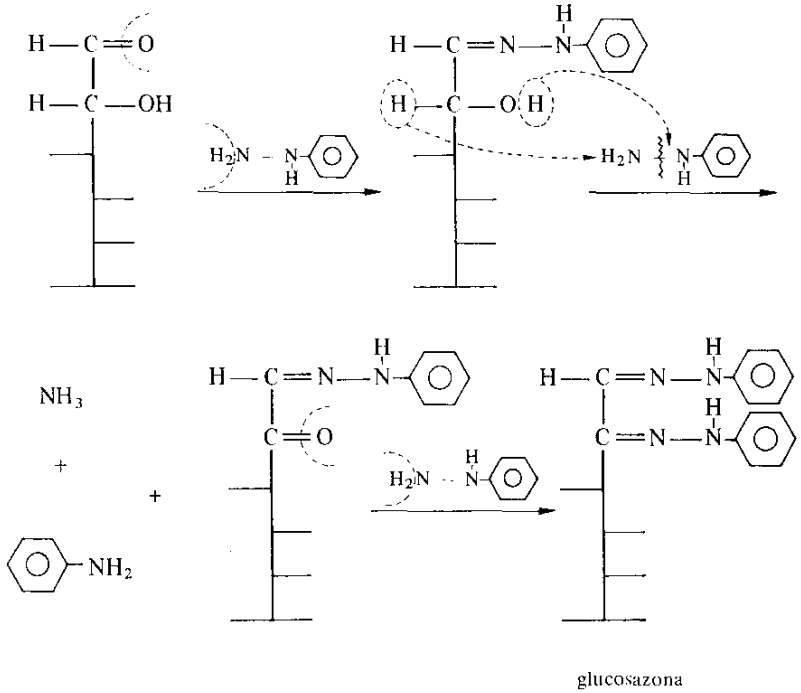


Vimos no estudo dos aldeídos e cetonas que a fenilhidrazina reage com a formação de fenilhidrazonas.



Nas *oses*, tanto os radicais aldeído ou cetona reagem com a fenilhidrazina. O produto obtido continua reagindo até que uma molécula de *ose*, após reagir com *três moléculas* de fenilhidrazina produz a *osazona*.

Vejamos as reações da glicose com fenilhidrazina:



glucosazona

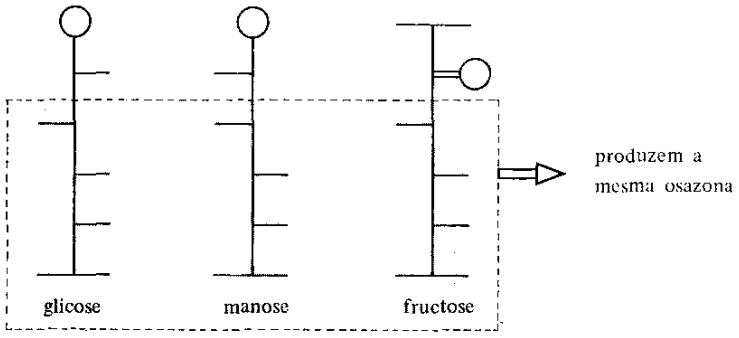
As osazonas são compostos cristalinos, amarelos e de fácil identificação.

Veja que os radicais da fenil-hidrazina ligam-se aos carbonos 1 e 2 apenas e não altera os restantes carbonos (3, 4, 5 e 6).

Então, se *diversas oses* só diferem nos carbonos 1 e 2, a reação de *qualquer uma delas* com a *fenil-hidrazina* produz a *mesma osazona*.

De fato: *a glicose, a manose* e *a fructose* produzem a mesma *osazona*, já que eles só diferem nos carbonos 1 e 2.

A grande importância das reações com a fenil-hidrazina é que, estas reações permitiram o esclarecimento das *estruturas* de muitas oses.

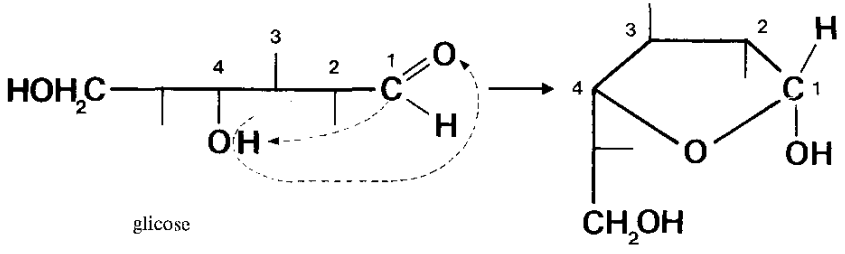


CICLIZAÇÃO

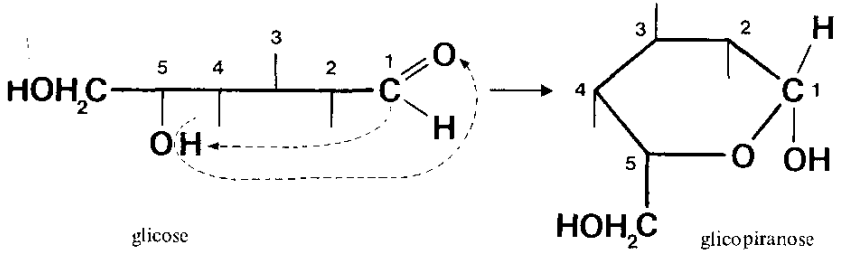
Foi visto no estudo dos aldeídos que eles reagem com álcoois formando os semi-acetais.

O *grupo aldeído* de uma *aldose* pode ciclizar-se ao reagir com o *grupo alcoólico* –OH da própria molécula.

Se a combinação for com o –OH do *carbono-4* temos uma *furanose*; se for OH do *carbono-5* temos uma *piranose*.

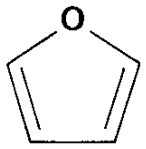


glicose glicofuranose

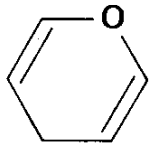


glicose glicopiranose

Os nomes furanose e piranose são derivados respectivamente dos heterocíclicos furano e pirano.



furano



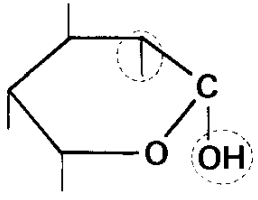
pirano

Agora examinemos a posição do –OH do carbono-1. O –OH poderia estar para cima ou para baixo na formação da glicofuranose ou também da glicopiranose.

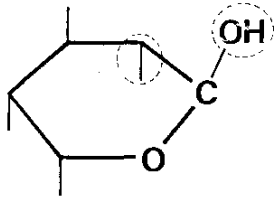
Conclusão: a *ciclização de uma aldose* produz *dois isômeros* (*cis e trans*) dependendo da posição do –OH formado na aldoxila.

Quando os carbonos 1 e 2 possuem –OH no mesmo semi-espaço temos a formação **cis**; caso contrário teremos a forma **trans.**

No caso da glucopiranose temos as designações α e β respectivamente para as estruturas **cis** e **trans.**



forma cis
α - glicopiranose
ou
α - glicose



forma trans
β - glicopiranose
ou
β - glicose

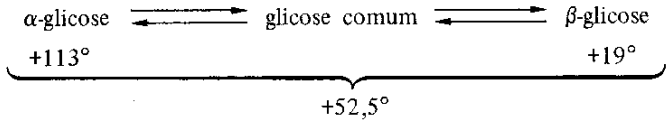
MUTA-ROTAÇÃO

Quando se coloca α-glicose na água temos uma solução de $[\alpha] = +113°$. No entanto, com o passar do tempo o poder rotatório específico vai diminuindo até que atinge-se $[\alpha] = +52{,}5°$. O fenômeno é conhecido por muta-rotação.

Por outro lado, quando se coloca β-glicose na água temos inicialmente $[\alpha] = +19°$ que vai aumentando até atingir $[\alpha] = +52{,}5°$.

A explicação é a seguinte:

Quando se coloca α-glicose ou β-glicose na água haverá transformação de uma estrutura na outra e vice-versa, passando pelo estado intermediário que é a própria molécula de glicose não ciclizado. Mantém-se o equilíbrio entre as três estruturas de modo que o [α] médio é +52,5°.



As três estruturas coexistem simultaneamente, as formas cíclicas transformam-se em glicose comum que tem cadeia aberta e vice-versa, mantendo um equilíbrio dinâmico.

Após certo tempo estabelece-se uma porcentagem fixa para cada forma. O α médio é na verdade a média ponderal dos α_i para cada forma.

PRINCIPAIS GLÚCIDES

A seguir vamos fazer o estudo sucinto dos principais glúcides. Esses compostos, juntamente com as lípides e as proteínas, constituem os principais compostos dos animais e vegetais.

a) Glucose, glicose ou dextrose

Como já falamos, ela tem a fórmula $C_6H_{12}O_6$ com 4 C* assimétricos.

É encontrada no suco da uva e também em diversos frutos.

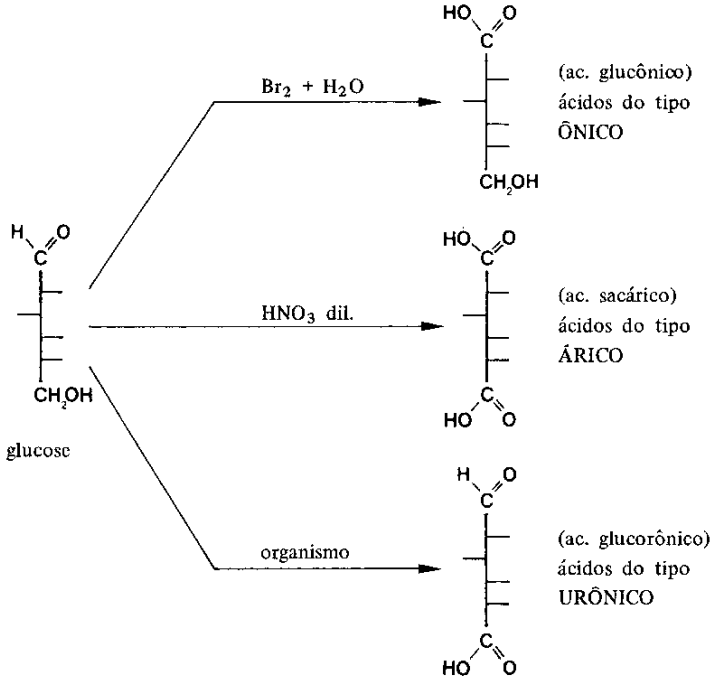
Industrialmente é obtido pela hidrólise do amido.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\ H_2O \xrightarrow[\text{dil.}]{HCl} n\ C_6H_{12}O_6$$

amido — glucose

As oxidações da glucose produz diversos compostos, dependendo do tipo do oxidante. Vê-se que os radicais mais facilmente oxidáveis são a *aldoxila* (no Carbono-1) e o álcool primário (no carbono-6).

Eis algumas dessas oxidações.



Indiretamente a glucose é um produto que resulta, durante o metabolismo, da hidrólise de muitos *osídeos* os quais ingerimos como alimento.

Diretamente pode ser injetado como soro, ou ingerido como alimento.

b) Fructose ou Levulose

É a mais importante *cetose*. Ela é encontrada no mel, e em muitos frutos.

A frutose tem apenas 3 C* assimétricos; logo são 8 isômeros ópticos com sua fórmula estrutural.

A fructose é um produto da hidrólise de muitos osídeos.

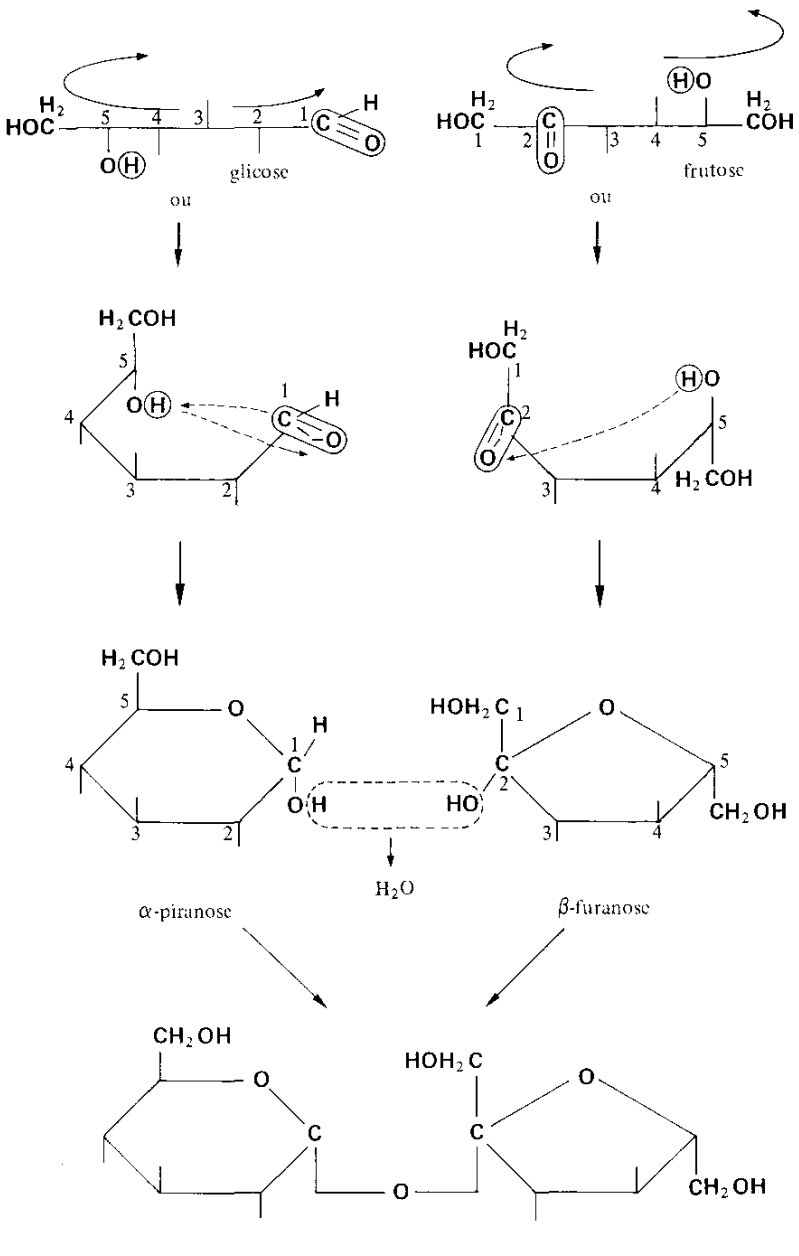
c) Sacarose ou Sucrose

É o dissacarídeo mais importante, também chamado açúcar comum. Existe em excelentes quantidades na cana de açúcar e na beterraba, donde ele é extraído.

A sacarose é constituída de uma molécula de glicose e outra de fructose.

A glicose está ciclizada na forma piranose (5 C cíclicos + 1 oxigênio).

A fructose está ciclizada na forma de furanose (4 C cíclicos + 1 oxigênio).



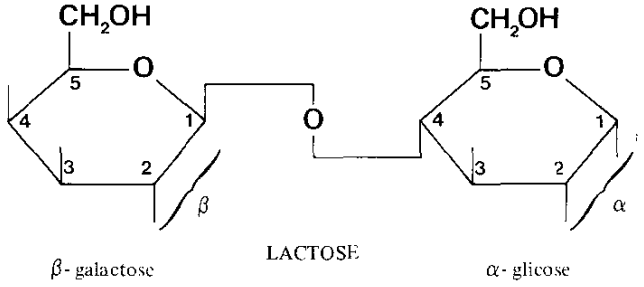
A hidrólise da sacarose produz glicose e fructose como já foi comentado no estudo da fermentação alcoólica.

d) Lactose

É também chamado açúcar do leite, pois é encontrado no leite dos mamíferos.

A lactose é um dissacarídeo. A lactose é constituída pela condensação de uma molécula de β-galactose mais uma molécula de α-glicose.

Sua estrutura é:



Como é dissacarídeo, ela é isômero da sacarose.

A maltose e a celobiose também são isômeros da lactose.

Maltose = α-glucose + α-glucose.

Celobiose = β-glucose + β-glucose

e) Celulose

A celulose é um polissacarídeo e na natureza ocorre constituindo a parede celular da madeira e muitos vegetais.

O algodão e o linho são praticamente celulose pura.

A celulose tem fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ tendo peso molecular médio 400.000.

A madeira é a matéria prima na indústria do papel que é praticamente 100% de celulose.

A trinitração da celulose produz a trinitro-celulose que é empregado na indústria de explosivos.

A mononitração e a dinitração da celulose produzem a *piroxilina*

A solução coloidal da piroxilina em álcool e éter, chama-se colódio - pela evaporação do solvente obtém-se os fios de nitrocelulose que constituem a seda artificial ou raion.

Pelo tratamento da celulose com anidrido acético produz o acetato de celulose que é outro tipo de seda artificial.

A hidrólise da celulose diante do HCl produz a β-glicose. Isto prova que a celulose é um polímero da β-glicose.

f) Amido

É um polissacarídeo também de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ com peso molecular variando entre 60.000 e 1.000.000.

É encontrado como produto de reserva das plantas e formam grânulos brancos.

O amido é encontrado nos cereais: arroz, trigo, centeio, etc; e também nas raízes ou tubérculos e nesse caso é chamado de fécula: batata, mandioca, etc.

O amido é insolúvel na água fria; pequenas quantidades de iodo produz uma coloração violeta no amido razão pela qual o amido é usado como indicador na iodometria.

A hidrólise do amido produz a α-glicose.

g) Glicogênio

Se as plantas fazem reservas de amido, os animais o fazem de glicogênio que também tem fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$.

É encontrado principalmente no fígado e nos músculos. Também é denominado "amido animal".

O peso molecular do glicogênio é menor que do amido.

Quando o organismo necessita de glicose ocorrerá uma imediata transformação de glicogênio em glicose.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Qual a diferença fundamental sob o ponto de vista químico entre a glicose e a frutose?

2) Dê exemplo de 2 compostos que sejam epímeros.

3) Por que a fructose que não possui grupo aldeído é capaz de reduzir o Licor de Fehling?

4) Serão diferentes os produtos da reação da D-glicose e D-fructose com excesso de fenil-hidrazina? Por que?

5) Escreva a estrutura da α-glucopiranose.

6) São epímeros:

a) glucose, fructose e manose
b) galactose e fructose
c) galactose e manose
d) galactose e glucose
e) nenhuma das anteriores

7) A letra D colocada antes de uma ose indica:

a) que a substância é destrógira
b) que a substância é anti-destrógira
c) que pode ser obtida do aldeído D-glicérido através de sínteses
d) que é diastereoisômero
e) não desvia o plano da luz polarizada

8) A muta-rotação da glicose é um fenômeno causado pela:

a) condensação da glicose
b) enolização da glicose
c) ciclização da glicose
d) decomposição da glicose
e) nenhuma das proposições anteriores

9) Qual das substâncias não é uma ose?

a) glicose
b) lactose
c) galactose
d) fructose
e) manose

10) Qual é o número total de isômeros opticamente ativos da glicose?

a) 8
b) 16
c) 24
d) 32
e) 64

Capítulo 24

POLÍMEROS

DEFINIÇÕES
CLASSIFICAÇÕES
PRINCIPAIS POLÍMEROS SINTÉTICOS
- **Polímeros de adição**
- **Copolímeros**
- **Polímeros de condensação**

EXERCÍCIOS

POLÍMEROS

Substância macromolecular é toda a substância que é formada por moléculas muito grandes e consequentemente apresenta massa molecular bastante elevada.

Assim por exemplo:

a *celulose*, existente nos vegetais, tem massa molecular *média* variando de 300 000 a 500 000

o *polietileno*, que serve para fabricar muitos "objetos plásticos" comuns, tem massa molecular *média* variando de 50 000 a 2 000 000

A massa molecular varia muito porque existem vários "tipos" de celulose, de polietileno, etc e, além disso, numa mesma porção de material, existem moléculas maiores e menores; daí falarmos sempre em massa molecular *média*.

Quase todas as macromoléculas são formadas por unidades estruturais que se repetem:

- na celulose há repetição do grupo $C_6H_{10}O_5$:
  $(C_6H_{10}O_5)_n$ onde: n = 1500 a 3000
- no polietileno há repetição do grupo $CH_2 - CH_2$:
  $(CH_2 - CH_2)_n$ onde: n = 2000 a 100 000

Atualmente consegue-se "fabricar" macromoléculas a partir de moléculas simples:

$$n\ CH_2 = CH_2 \longrightarrow (-\ CH_2 - CH_2\ -)_n$$

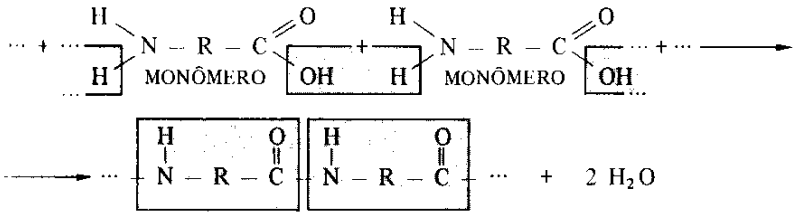
etileno — polietileno

MONÔMERO — POLÍMERO

A substância inicial constitui o **monômero**, sua repetição 2, 3, ..., *n* vezes dá origem ao **dímero**, **trímero**, ..., **polímero** (ao pé da letra, **poli** = vários, **meros** = partes).

Teoricamente a **reação de polimerização** pode prosseguir infinitamente, dando uma molécula de massa molecular infinita. Fatores práticos, entretanto, limitam a continuação da reação.

Freqüentemente, a reunião de moléculas simples, para formar a macromolécula, é acompanhada pela eliminação de moléculas menores (H_2O, NH_3, etc):



POLÍMERO

Por extensão, continuamos a usar nestes casos os nomes *monômeros*, *polímeros* e *reação de polimerização*. Por fim podemos dizer que, atualmente, as palavras **macromolécula** e **polímero** são usadas praticamente como sinônimos.

A "Química Macromolecular" começou praticamente a um século atrás, com as primeiras tentativas de se fabricar a "seda artificial". No entanto, o grande desenvolvimento dos "plásticos" ocorreu de trinta anos para cá. Hoje em dia, é incontestável a importância dos *plásticos* (folhas, chapas, envólucros, móveis, brinquedos, encanamentos, etc), das *fibras sintéticas* (nylon, poliéster, etc) e das *borrachas sintéticas*. Por isso, o século XX já está sendo chamado de **século dos plásticos**; alguns pensadores voltam-se para um futuro mais longínquo e dizem que estamos no começo de uma nova era – a **Idade dos Plásticos** – fazendo seqüência às idades da pedra, do bronze e do ferro.

CLASSIFICAÇÕES

Os polímeros podem ser classificados segundo vários critérios, que não se excluem mutuamente – isto é, o mesmo polímero poderá aparecer nas várias classes que serão mencionadas abaixo:

1) Quando à ocorrência

a) *polímeros naturais*: são os que já existem na natureza; os mais importantes são:

carbohidratos: celulose, amido, etc

proteínas: existentes em todos os seres vivos

ácidos nucléicos: existentes no *núcleo* das células vivas e responsáveis pelas características genéticas dos seres vivos.

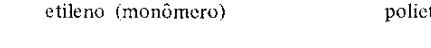
b) *polímeros sintéticos* (ou resinas sintéticas): são os polímeros fabricados pelo homem, a partir de moléculas simples. Nesta classe estão o nylon, o poliestireno, o PVC, etc. O estudo dos polímeros sintéticos constitui o principal objetivo deste capítulo e será feito mais adiante com maiores detalhes.

OBSERVAÇÃO:

No setor de fibras texteis além de falarmos em *fibras naturais* (algodão, seda, juta, etc) e *fibras sintéticas* (nylon, poliéster, etc) falamos também em *fibras artificiais ou modificadas*, como por exemplo o rayon. A fabricação do rayon *já parte de uma macromolécula*, que são as *fibras naturais* do algodão; a seguir, por meio de várias reações químicas, *purifica-se* a macromolécula e no final faz-se uma nova fiação, resultam então fios e fibras de composição química igual à macromolécula inicial, mas de muito melhor qualidade, que constituem o rayon.

2) Quanto à reação de preparação

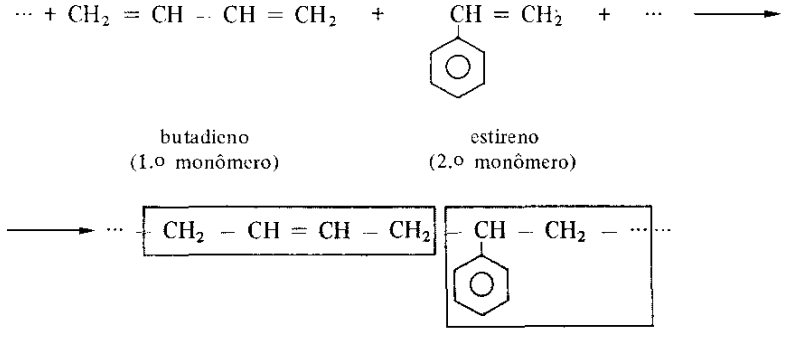
a) *polímeros de adição*: quando o polímero é a soma de moléculas pequenas, todas iguais entre si.



etileno (monômero) polietileno (polímero)

Neste caso, o produto é também chamado de **homopolímero** e a reação é uma **reação de homopolimerização.**

b) *copolímeros*: quando o polímero é a soma de dois tipos de moléculas diferentes (dois monômeros diferentes).

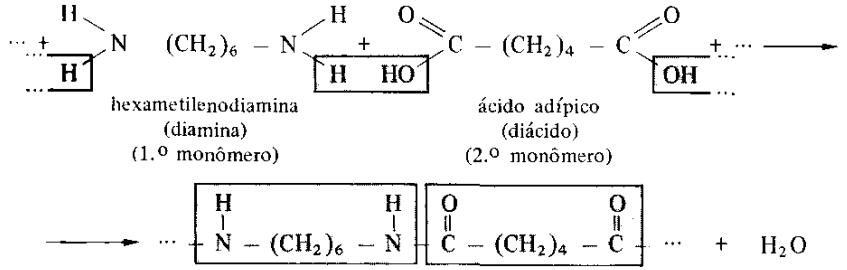


butadieno (1.º monômero) estireno (2.º monômero)

borracha sintética (SBR ou Buna-S) (copolímero)

Reação de copolimerização

c) *polímeros de condensação*: quando o polímero é obtido pela soma de dois tipos de moléculas diferentes, com saída simultânea de uma molécula pequena (H_2O, NH_3, etc)



hexametilenodiamina (diamina) (1.º monômero)

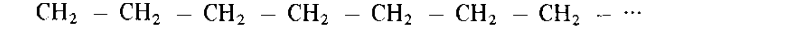
ácido adípico (diácido) (2.º monômero)

nylon - 66
(poliamida)
(polímero por condensação)

Reação de condensação

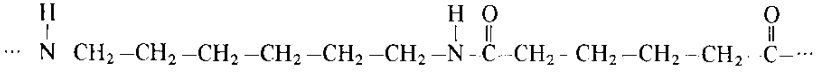
3) Quanto à cadeia atômica

a) *polímeros de cadeias homogêneas*: quando a cadeia é formada apenas por átomos de carbono.

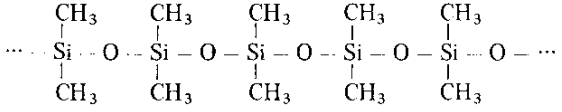


polietileno

b) *polímeros de cadeias heterogêneas*: quando na cadeia aparecem átomos diferentes do carbono (ou, de um modo mais geral, átomos diferentes entre si).



nylon - 66



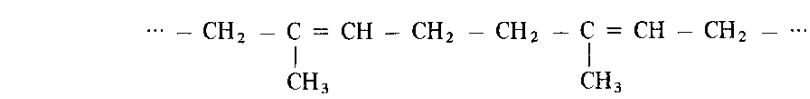
Silicona

4) Quanto à estrutura final do polímero

a) *polímeros lineares*: quando a macromolécula é um encadeiamento linear de átomos.

polietileno

Mesmo que a cadeia apresente ramificações (desde que a ramificação não "ligue" uma cadeia a outra cadeia vizinha) o *polímero continua sendo considerado linear*:

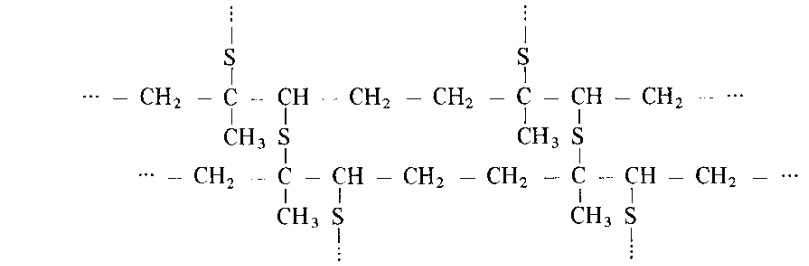


borracha natural (latex)

Polímeros lineares dão origem a materiais **termoplásticos**, isto é, plásticos que podem ser amolecidos pelo calor quantas vezes quisermos e, ao resfriarem, eles voltam a apresentar as mesmas propriedades iniciais.

b) *polímeros tridimensionais*: quando a macromolécula se desenvolve em todas as direções.

Seja, por exemplo, o caso da **vulcanização** da borracha natural; neste processo a borracha reage com compostos de enxofre, de tal modo que átomos de enxofre passam a servir como "pontes" de ligação entre uma cadeia e sua vizinha (ligações cruzadas):

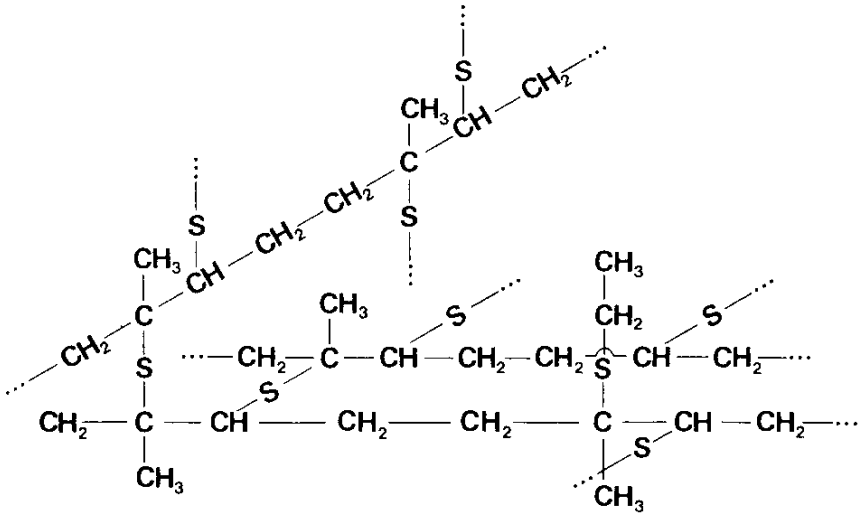


Deste modo obtemos a **borracha vulcanizada** (contém de 5 a 8% de enxôfre), que é mais elástica, mais resistente e menos sensível ao calor e aos agentes atmosféricos que a borracha natural.

Aumentando-se a porcentagem de enxôfre, aumenta o número de ligações cruzadas *em todas as direções do espaço*:

Deste modo obtemos a **ebonite** (contém de 25 a 30% de enxofre) que não é mais elástica (é rígida) mas que apresenta uma grande dureza e resistência mecânica.

Polímeros tridimensionais dão origem a materiais **termofixos**. Nestes casos, ao menos a última fase de produção da macromolécula deve ser feita simultaneamente com a modelagem do objeto desejado. Em outras palavras, uma vez prontos, esses polímeros não podem ser novamente amolecidos pelo calor (um aque-



macromolécula tridimensional

cimento excessivo causará decomposição e até queima do material mas nunca seu amolecimento) e conseqüentemente, esses polímeros não podem ser reaproveitados industrialmente na moldagem de novos objetos – daí o nome de **polímeros termofixos.**

5) Classificações industriais

São as classificações que dizem respeito às aplicações práticas dos polímeros.

Uma classificação bastante ampla é a que divide os polímeros em:

a) *elastômeros*: quando apresentam "propriedades elásticas" acentuadas; é o caso das borrachas naturais e sintéticas.

b) *plásticos*: quando se apresentam no estado sólido, mais ou menos rígido; é o caso do polietileno, do poliestireno, do cloreto de polivinila (PVC), etc.

É verdade também que muitos "plásticos", em menor grau de polimerização, se prestam muito bem à produção de tintas, vernizes, lacas, etc; é o caso do acetato de polivinila (PVA).

c) *fibras*: quando o polímero tem grande resistência à tração mecânica e, em conseqüência, se presta bem à fabricação de fios; é o caso do nylon, do poliéster, etc.

A tecnologia moderna nos oferece, quase diariamente, novos tipos de materiais, como por exemplo:

– *plásticos compostos ou reforçados*: quando ao polímero nós adicionamos outros materiais (como, por exemplo, *fibra de vidro*) para aumentar sua resistência.

– *plásticos expandidos*: o exemplo mais comum é o do **isopor.** Ao poliestireno são adicionados gases; por aquecimento, os gases se expandem e o plástico "incha" dando o **isopor**, que é extremamente leve e ótimo isolante térmico.

PRINCIPAIS POLÍMEROS SINTÉTICOS

POLÍMEROS DE ADIÇÃO

Quando o polímero é formado pela adição de moléculas de um só monômero.

1) Polímeros vinílicos:

Quando o monômero inicial apresenta o esqueleto $\rangle C = C \langle$, que lembra o radical vinila $CH_2 = CH -$.

a) *Polietileno*: obtido do etileno ou eteno

$$n\ CH_2 = CH_2 \longrightarrow (\cdots - CH_2 - CH_2 - \cdots)_n$$

O polietileno é um dos polímeros mais usados atualmente. Ele é muito empregado na fabricação de folhas (toalhas, cortinas, envólucros, etc), recipientes (sacos, garrafas, baldes, etc), canos plásticos, no isolamento de fios elétricos, etc.

b) *Polipropileno*: obtido do propileno ou propeno

$$n\ CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(\cdots - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \cdots \right)_n$$

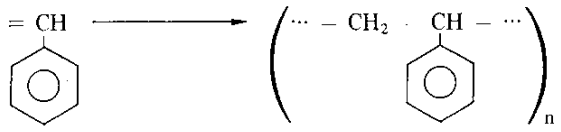
O polipropileno é mais duro e mais resistente ao calor que o polietileno. É muito usado na fabricação de artigos moldados e fibras.

c) *Poliisobutileno*: obtido do isobutileno ou isobuteno

$$n\ CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \longrightarrow \left(\cdots - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - \cdots \right)_n$$

Ele constitui um tipo de borracha sintética denominada *borracha butílica*, muito usada na fabricação de "câmaras de ar" para pneus.

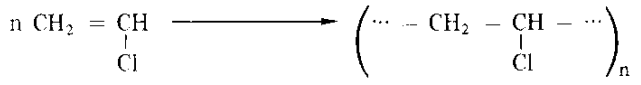
d) *Poliestireno*: obtido do estireno



O poliestireno é outro plástico de grande uso no mundo atual. Ele se presta muito bem à produção de artigos moldados como pratos, copos, xícaras, etc. Ele é bastante transparente e bom isolante elétrico.

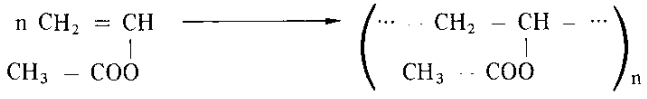
Expandindo, a quente, por meio de gases, o poliestireno dá origem ao **isopor**.

e) Cloreto de Polivinila ou Policloreto de Vinila (**PVC**): obtido do cloreto de vinila



O PVC, juntamente com o polietileno e poliestireno, constituem os três "maiores" plásticos da atualidade. O PVC tem boa resistência térmica e elétrica. Com o PVC "duro" são fabricadas caixas, telhas, etc. Com plastificantes o PVC torna-se mais mole, prestando-se então para a fabricação de tubos flexíveis, luvas, sapatos, "couro-plástico" (usados no revestimento de móveis estofados, automóveis, etc).

f) Acetato de Polivinila ou Poliacetato de Vinila (**PVA**): obtido do acetato de vinila:



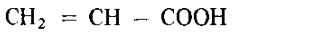
O PVA é usado na produção de tintas à base de água (tintas vinílicas), de adesivos e de gomas de mascar.

g) Teflon ou politetrafluoretileno (PTFE): obtido a partir do tetrafluoretileno

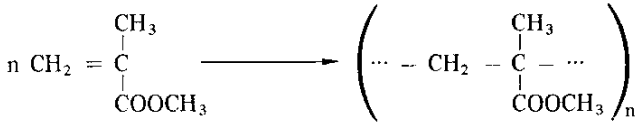
É o plástico que melhor resiste ao calor e à corrosão por agentes químicos; por isso, ele é muito usado, apesar de ser caro; seu maior emprego é em equipamentos para a indústria química (encanamentos, válvulas, registros, etc); atualmente é usado também como revestimento em "panelas de teflon".

2) Polímeros acrílicos:

Quando o monômero apresenta a cadeia do ácido acrílico

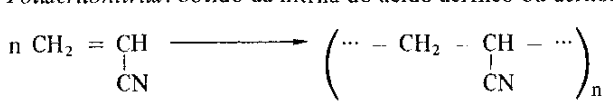


a) *Polimetacrilato de metila*: é obtido a partir do metil-acrilato de metila ou abreviadamente metacrilato de metila.



Este plástico é muito resistente e possui ótimas qualidades óticas; por isso é muito usado como "vidro plástico", conhecido pelo nome de **plexiglas** ou **lucite**; ele é empregado em lentes para óculos infantis, frente às telas dos televisores, em parabrisas de aviões, nos "vidros-bolhas" de automóveis, etc; normalmente o plexiglas é transparente, mas pode ser colorido pela adição de outras substancias.

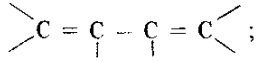
b) *Poliacrilonitrila*: obtido da nitrila do ácido acrílico ou acrilonitrila



É usado essencialmente como fibra textil; sua fiação com algodão, lã ou seda produz vários tecidos, conhecidos comercialmente como **orlon**, **acrilan** ou **dralon**, muito empregados especialmente para roupas de inverno.

3) Polímeros diênicos:

Quando o monômero apresenta a estrutura de um dieno conjugado

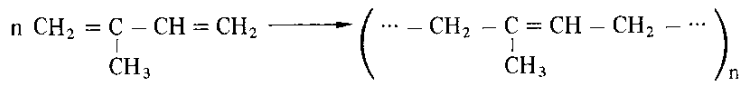


os polímeros desta classe constituem vários tipos de "borracha sintética":

a) *Polibutadieno ou Buna*: obtido a partir do butadieno - 1, 3 (eritreno), por adições - 1, 4:

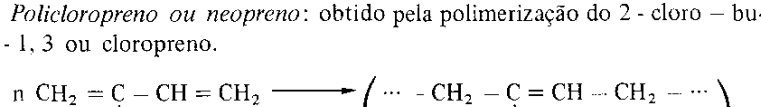
Este polímero constitui uma borracha sintética, não totalmente satisfatória; por este motivo o butadieno - 1, 3 é, hoje em dia, copolimerizado com outras substâncias, como veremos mais adiante.

b) *Poliisopreno*: é obtido do metil – butadieno - 1, 3 (isopreno)



Este polímero possui a mesma fórmula da borracha natural e é muito empregado na fabricação de carcaças de pneus.

c) *Policloropreno ou neopreno*: obtido pela polimerização do 2 - cloro – butadieno - 1, 3 ou cloropreno.

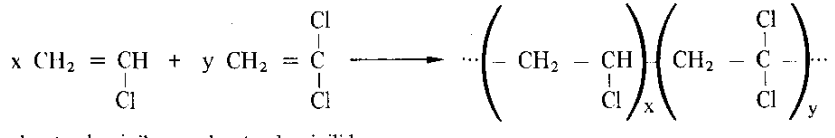


O neopreno é uma borracha sintética de ótima qualidade; resiste muito bem às tensões mecânicas, aos agentes atmosféricos e aos solventes orgânicos; é empregado na fabricação de juntas, tubos flexíveis e no revestimento de materiais elétricos.

COPOLÍMEROS

Quando o polímero é obtido a partir de dois (ou mais) monômeros diferentes.

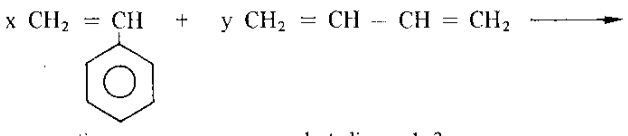
a) Saran:



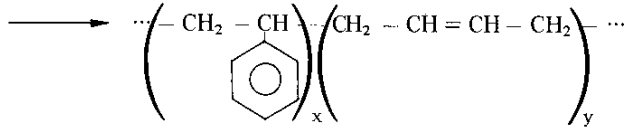
cloreto de vinila cloreto de vinilideno

O Saran é um polímero muito resistente aos agentes atmosféricos e aos solventes orgânicos; é empregado na fabricação de tubos, "plásticos" para estofamento de automóveis, folhas para envólucros de alimentos, etc.

b) Buna-S, borracha GRS ou borracha SBR

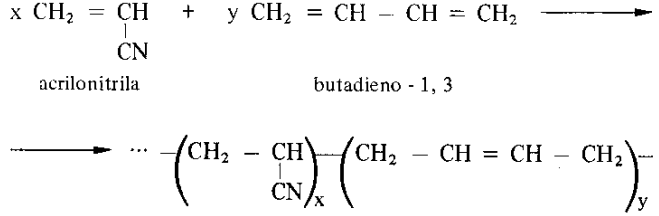


estireno butadieno - 1, 3



A buna-S é uma borracha muito resistente ao atrito; por isso é muito empregada nas "bandas de rodagem" dos pneus.

c) Buna-N ou Perbunam



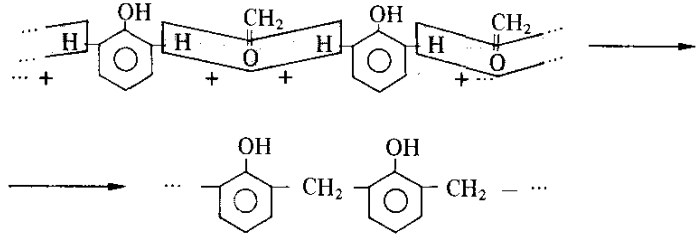
acrilonitrila butadieno - 1, 3

A buna-N é uma borracha muito resistente aos óleos minerais; sendo assim, ela é muito usada na fabricação de tubos para conduzir óleos lubrificantes em máquinas, automóveis, etc.

POLÍMEROS DE CONDENSAÇÃO

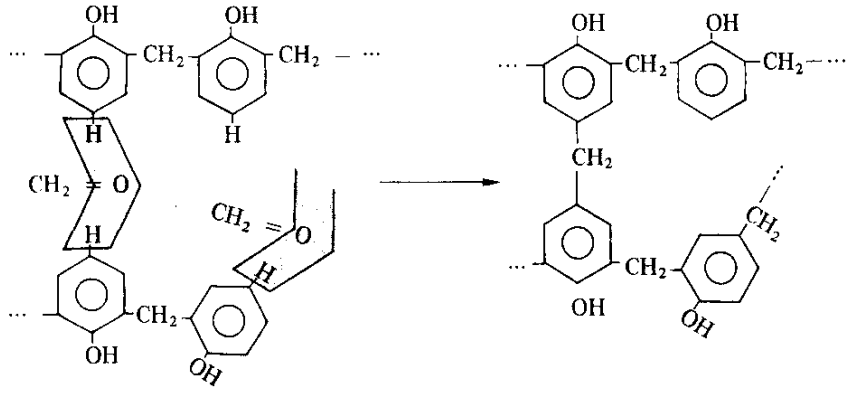
Quando o polímero é obtido pela reação de dois monômeros com eliminação simultânea de uma substância mais simples (H_2O, NH_3, etc).

a) Polímero fenol-formaldeído ou baquelite



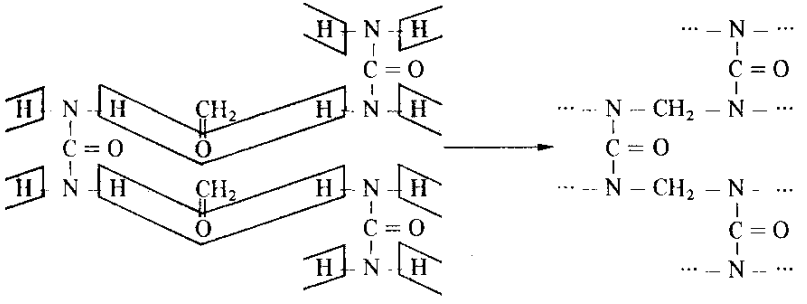
Este é o primeiro estágio da reação; o polímero é predominantemente linear e tem massa molecular relativamente baixo; é conhecido como **novolac** e é empregado em tintas, vernizes e colas para madeira.

A reação, no entanto, pode prosseguir dando origem à **baquelite**, que é um polímero tridimensional (termo fixo).



A baquelite é o mais antigo polímero sintético de uso industrial (1909); ela se presta muito bem à fabricação de objetos moldados.

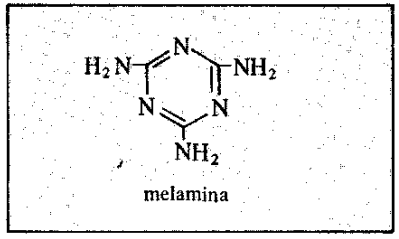
b) Polímero uréia-formaldeído:



O polímero é tridimensional e portanto termofixo. Quando puro é transparente e foi usado como o primeiro tipo de vidro plástico; no entanto, ele acaba se tornando opaco e rachando com o tempo; este defeito é evitado com a adição de celulose; agora, porém, ele perde sua transparência, sendo então usado para a fabricação de objetos translúcidos. Atualmente esse polímero é usado em vernizes e resinas, na impregnação de papéis. As resinas fenol-formaldeído e uréia-formaldeído são usadas na produção da **fórmica**.

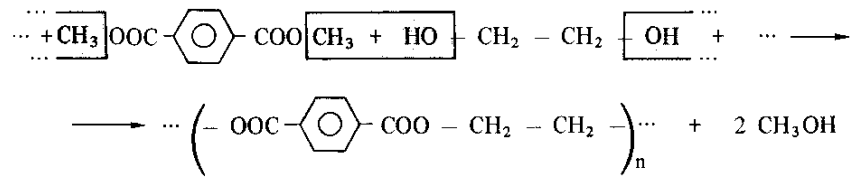
c) Polímero melamina-formaldeído ou Melmac

É de estrutura idêntica ao anterior, trocando-se a uréia pela melamina. É usado na fabricação de discos musicais.



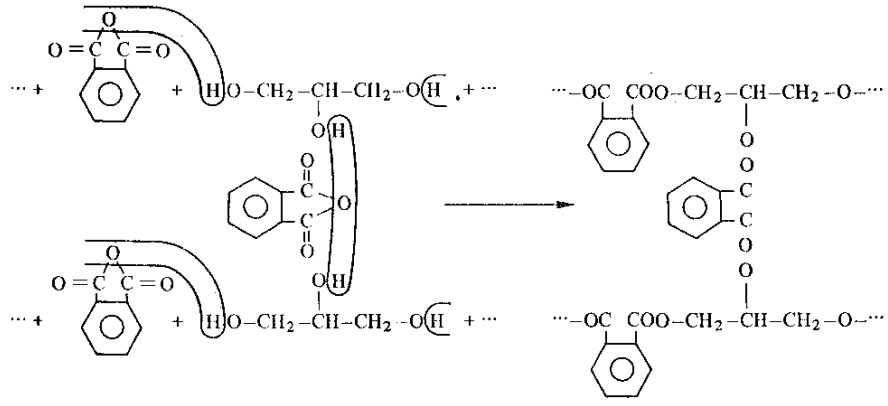
d) Poliésteres ou resinas alquídicas

Resultam da reação de esterificação de poliácidos (ou seus anidridos ou seus ésteres) com poliálcoois. Um dos poliésteres mais simples e mais importantes no mundo atual é aquele obtido pela reação do éster metílico do ácido tereftálico com o etileno-glicol:



Este polímero é a principal fibra textil da atualidade e recebe os nomes de **terilene** ou **dacron**. Em mistura com outras fibras (algodão, lã, etc) constitui o **tergal**.

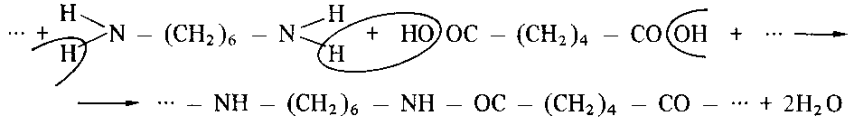
Outro poliéster importante é o **gliptal**, obtido pela reação do anidrido ftálico com a glicerina:



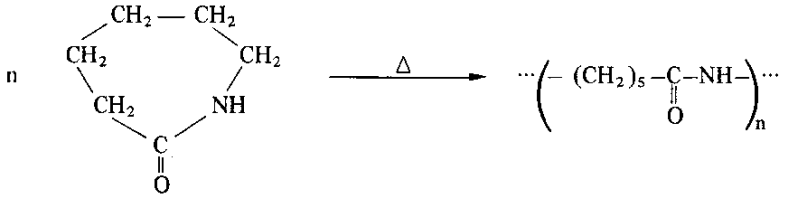
O gliptal é muito empregado na fabricação de tintas secativas ou não.

e) Poliamidas ou nylons

São obtidas pela reação de polimerização de diaminas com ácidos dicarboxílicos. O mais comum é o nylon-66 resultante da reação da hexametilenodiamina com o ácido adípico:



Outro importante é o *nylon*-6 ou *perlon* obtido por aquecimento da caprolactama.



Os nylons são plásticos duros e têm grande resistência mecânica. São moldados em forma de engrenagens e outras peças de máquinas; em forma de fios prestam-se à fabricação de cordas, tecidos, etc.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Defina: a) monômero; b) polímero.

2) Em sua opinião, quais os polímeros mais importantes, os naturais ou os sintéticos?

3) Que é reação de copolimerização?

4) Defina e dê a característica estrutural de:
   a) polímeros termoplásticos;
   b) polímeros termofixos.

5) O mesmo polímero pode ser usado como "plástico" e como "fibra textil"?

6) Que é um "plástico expandido"?

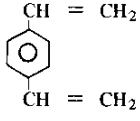
7) Como podemos distinguir uma silicona de uma borracha?

8) Dê as fórmulas dos seguintes polímeros: a) PVC; b) Teflon; c) Plexiglas; d) Neopreno; e) Terilene; f) Nylon-66.

9) Dos compostos abaixo, quais poderão formar polímeros? Quando possível, mencione a reação plausível e diga se o polímero é predominantemente linear ou tridimensional.

   a) $CCl_2 = CCl_2$

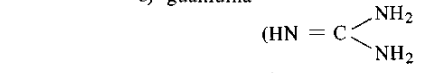
   b) $CH_3 - CH_3$

   c) 

   d) $CH_2 = CH - COOH$

   e)

   f) $CH_2 = \underset{CH_3}{C} - \underset{CH_3}{C} = CH_2$

10) Escreva as equações de formação dos polímeros resultantes das reações entre:
   a) acrilato de metila e metacrilato de etila
   b) estireno e cloropreno
   c) guanidina  e formaldeído
   d) ácido oxálico e glicerina

Capítulo 25

ANÁLISE ORGÂNICA

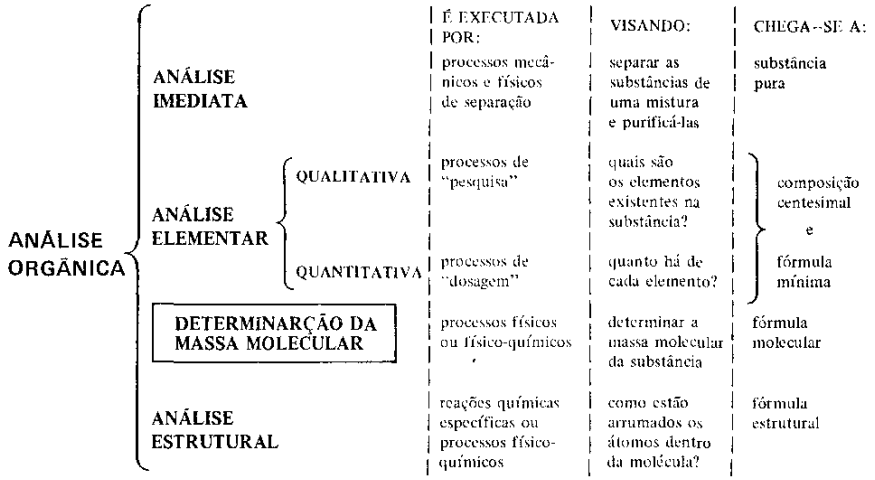
ESQUEMA GERAL
ANÁLISE IMEDIATA
ANÁLISE ELEMENTAR
- **Qualitativa**
- **Quantitativa**

COMPOSIÇÃO CENTESIMAL E FÓRMULA MÍNIMA
DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR
ANÁLISE ESTRUTURAL
- **Processos químicos**
- **Processos físico-químicos**
  - **Cromatografia**
  - **Espectroscopia infravermelha**

EXERCÍCIOS

ANÁLISE ORGÂNICA

Já tivemos uma idéia geral sobre **Análise Química**, no volume III – Físico-Química, ao tratarmos da Análise Volumétrica. Pois bem, o mesmo esquema continua válido para a **Análise Orgânica** em particular:



Apesar do grande progresso das **Sínteses Orgânicas**, que dia a dia, nos cria novos produtos, a **Análise Orgânica** continua tendo uma importância enorme. De fato, a **Análise** controla e orienta os passos da **Síntese**, já que a primeira vai isolando e identificando os novos produtos se são sucessivamente produzidos pela segunda. Em resumo podemos dizer que foi o desenvolvimento e o entrosamento cada vez maiores dos **Processos de Síntese e de Análise Orgânicos**, que permitiram o desenvolvimento enorme da Química Orgânica, no século XX.

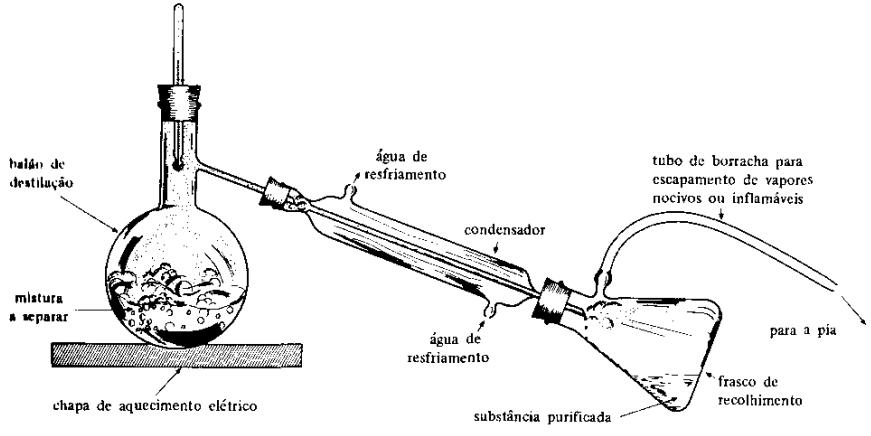
ANÁLISE IMEDIATA

Análise imediata é um conjunto de processos que nos permite separar e purificar as substâncias existentes numa mistura.

A Análise Imediata é de grande importância na Química Orgânica porque, muito dificilmente, nós iremos encontrar uma substância orgânica *já pura*. De fato, quando a substância é proveniente do reino vegetal ou animal, ela vem normalmente misturada com várias outras substâncias – torna-se necessário então, separá-las e purificá-las. E mesmo quando a substância é preparada sinteticamente, através de uma reação feita em laboratório ou na indústria, ela estará freqüentemente impurificada por outras substâncias, formadas em reações secundárias, que são muito comuns em Química Orgânica – mais uma vez é necessário separar e purificar a substância desejada.

Os processos de separação das substâncias orgânicas são os mesmos processos gerais de separação, que foram estudados no volume I – Química Geral – do nosso Curso de Química. Em particular, no campo da Química Orgânica, os dois processos de separação mais usados são:

DESTILAÇÃO FRACIONADA: para a separação de misturas de substâncias líquidas.



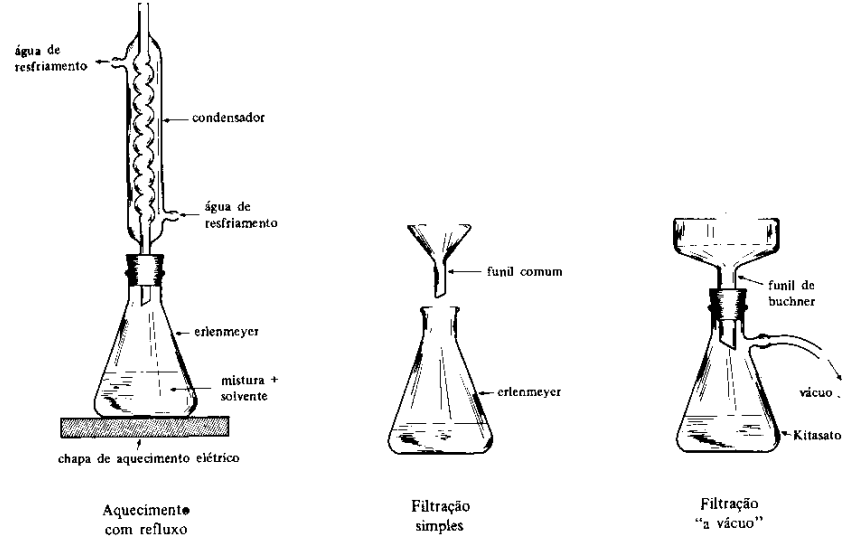
Considerando que as misturas orgânicas são, em geral, muito complexas e considerando também que, freqüentemente, as substâncias orgânicas sofrem decomposição quando aquecidas, iremos entender porque, muitas vezes, a destilação é feita com aparelhos e técnicas mais complicados; por exemplo:

– **destilação com retificação**: quando as substâncias a separar têm pontos de ebulição muito próximos; neste caso "alonga-se" o caminho percorrido pelos vapores em destilação, intercalando-se entre o balão e o condensador, uma *coluna de retificação* (tubo vertical, de vidro, cheiro de cacos de porcelana); com este "artifício" a separação das substâncias é mais perfeita.

– **destilação a "vácuo"** (ou **destilação a pressão reduzida**): quando as substâncias a separar sofrem decomposição por aquecimento; neste caso, o aparelho de destilação é ligado a uma bomba de vácuo; com a redução da pressão interna, as substâncias irão destilar a uma temperatura mais baixa, diminuindo-se o risco de decomposição.

– **destilação com "arraste de vapor"**: quando devemos separar uma quantidade pequena, de uma substância sensível ao calor, que está presente numa mistura muito complexa; neste caso, passamos vapor de água através do balão de destilação, que "arrastará" a substância desejada para fora da mistura inicial.

CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA: para a separação de misturas de substâncias sólidas.



A mistura é colocada num erlenmeyer, juntamente com um solvente (ou mistura de solventes) apropriado, e *aquecida em refluxo* (o condensador vertical evita a perda do solvente por evaporação); com isso a substância desejada e algumas impurezas se dissolvem e outras impurezas não; as impurezas insolúveis são retiradas por uma *filtração simples*, feita a quente; a seguir deixa-se esfriar a solução; a substância desejada cristaliza e as demais impurezas permanecem ainda em solução; finalmente separam-se os cristais da substância desejada, com auxílio de uma *"filtração a vácuo"*.

Outros processos também utilizados na separação e purificação de substâncias orgânicas são: **decantação, sublimação, extração, etc.**

Uma vez aplicados os processos de purificação, devemos *verificar se a substância foi realmente purificada ou não*. Recorremos então aos **critérios de pureza** já mencionados no volume I – Química Geral. Os critérios de pureza mais usados em Química Orgânica são as medidas das seguintes *constantes físicas*:

- ponto de fusão (para substâncias sólidas)
- ponto de ebulição (para substâncias líquidas)
- índice de refração (para substâncias líquidas)

Na verdade, o processo completo de purificação de uma substância é bastante trabalhoso; "purifica-se" a substância e mede-se uma constante física; "purifica-se" uma segunda vez e torna-se a medir a mesma constante física; e assim por diante, três, quatro, cinco ou mais vezes, até duas medições consecutivas da mesma constante física não revelar alteração apreciável; só então considera-se que a substância em estudo foi realmente purificada.

ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar visa determinar:

- **quais são os elementos existentes na substância (ANÁLISE ELEMENTAR QUALITATIVA)**
- **quanto há de cada elemento na substância em estudo (ANÁLISE ELEMENTAR QUANTITATIVA)**

Evidentemente a Análise Elementar Orgânica preocupa-se, em primeiro lugar, com os elementos mais comuns nas substâncias orgânicas (elementos organógenos): C, H, O, N, S e halogênios.

Nas moléculas orgânicas, esses elementos estão, normalmente, ligados entre si por ligações covalentes, de modo que são pouco reativos; esta baixa reatividade iria dificultar as "reações de análise"; por isso, a *Análise Elementar Orgânica procura sempre destruir a substância orgânica, transformando seus elementos em compostos inorgânicos ou "minerais", que são muito mais reativos* – esta técnica é denominada **mineralização** da substância orgânica.

ANÁLISE ELEMENTAR QUALITATIVA

Aqui vamos "pesquisar" a existência de C, H, O, N, S, halogênios, etc, em nossa *substância-problema* (abreviadamente designada por S.P., de agora em diante):

1) Pesquisa de carbono e hidrogênio

É decisiva, pois a existência ou não de C e H, indicará se a S.P. é realmente uma substância orgânica ou não.

Algumas indicações preliminares já nos levam a acreditar que uma substância é orgânica; assim, por exemplo, substâncias inflamáveis, substâncias combustíveis, substâncias que queimam com chama fuliginosa (como a chama de uma vela, que deixa uma mancha preta sobre uma porcelana) são, com grande certeza, substâncias orgânicas.

No entanto, a prova irrefutável da existência de **C** e **H** numa substância nos é dada aquecendo a mesma com óxido cúprico; o óxido cúprico liberta oxigênio segundo:

$$2\ CuO \longrightarrow Cu_2O + [O]$$

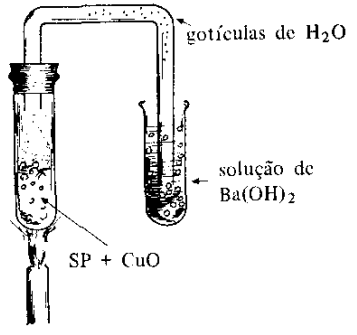
Este oxigênio "queima" a S.P. dando:

$$C\ (\text{da S.P.}) + 2[O]\ (\text{do CuO}) \longrightarrow CO_2$$

$$2H\ (\text{da S.P.}) + [O]\ (\text{do CuO}) \longrightarrow H_2O$$

O CO_2 borbulha numa solução de $Ba(OH)_2$, turvando-a em virtude da formação de $BaCO_3$ (que é branco e insolúvel em água):

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$



A H_2O sai na forma de vapor e se condensa, na forma de gotículas, no tubo de saída.

Em resumo:

- a turvação da solução de $Ba(OH)_2$ "indica" a presença de carbono na S.P.
- a formação de gotículas "indica" a presença de hidrogênio na S.P.

2) Pesquisa de nitrogênio, halogênio e enxofre

Substância que queima, "com cheiro de cabelo queimado", contém, quase certamente, nitrogênio.

Tocando-se um fio de cobre limpo numa substância, levando-o à chama oxidante de um bico de Bunsen e aparecendo uma coloração esverdeada, é quase certo que a substância contém halogênio (este é o chamado **teste de Beilstein**).

Entretanto, a prova decisiva da existência de nitrogênio, halogênio ou enxofre, numa substância orgânica, nos é dada pela fusão da substância com sódio metálico. (**Método de Lassaigne**). Neste caso teremos:

$$Na + C \text{ (da S.P.)} + N \text{ (da S.P.)} \xrightarrow{\Delta} NaCN$$

$$Na + X \text{ (halogênios da S.P.)} \xrightarrow{\Delta} NaX$$

$$2\,Na + S \text{ (da S.P.)} \longrightarrow Na_2S$$

Notem que, nesta "mineralização", o **N**, **X** e **S** da substância orgânica são transformados em compostos minerais ou inorgânicos (NaCN, NaX e Na_2S respectivamente). Ora, esses compostos inorgânicos podem ser facilmente identificados pelas reações usuais da *Química Analítica Inorgânica*:

$$NaCN \xrightarrow{FeSO_4} Na_4[Fe(CN)_6] \xrightarrow[\text{meio ácido}]{+FeCl_3} \underbrace{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}_{\substack{\text{azul da Prússia}\\ \text{(cor azul intensa)}}}$$

$$NaX \xrightarrow[\text{meio nítrico}]{AgNO_3} AgX\downarrow \begin{cases} AgCl - \text{precipitado branco} \\ AgBr - \text{precipitado amarelado} \\ AgI - \text{precipitado amarelo} \end{cases}$$

$$Na_2S \xrightarrow[\text{meio ácido}]{HgCl_2} HgS\downarrow \text{ (precipitado preto)}$$

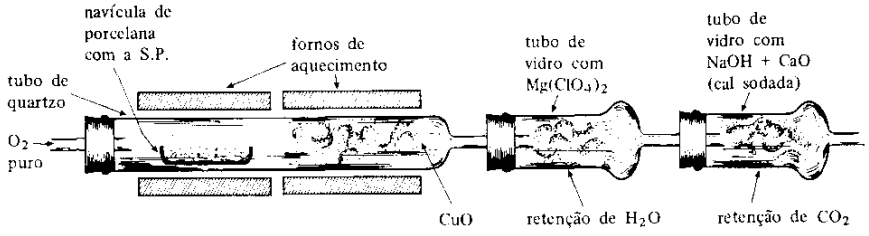
E assim por diante, existem reações para pesquisar inúmeros elementos que podem aparecer nas substâncias orgânicas.

ANÁLISE ELEMENTAR QUANTITATIVA

Aqui vamos "dosar" a quantidade de C, H, O, N, S, halogênios, etc, existentes em nossa S.P.

A Análise Quantitativa Orgânica usa também os *processos gravimétricos* (medidas de massas) e os *processos volumétricos* (medidas de volumes de soluções tituladas), que já foram mencionados para a Análise Inorgânica (volume III - Físico-Química).

1) Dosagem de carbono e hidrogênio (método de Liebig)



Uma massa conhecida da S.P. é colocada numa navícula de porcelana e aquecida num tubo de quartzo, em corrente de oxigênio puro. Pela ação do oxigênio e do CuO, a S.P. queima, de tal modo que:

$$C \text{ (da S.P.)} + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$2\,H \text{ (da S.P.)} + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow H_2O \text{ (vapor)}$$

O CO_2 e o vapor de água são arrastados para diante, pela corrente de oxigênio; a água é absorvida por $Mg(ClO_4)_2$ e fica retida no primeiro tubo; o CO_2 é absorvido pela cal sodada e fica retido no segundo tubo. Pelo aumento de peso desses dois tubos ficamos sabendo quais foram as massas de H_2O e CO_2 respectivamente produzidos; a partir dessas, por meio de um cálculo estequiométrico, calculamos as massas de carbono e oxigênio existentes na amostra inicial da S.P.

Exemplo: 0,0504 g de uma substância orgânica produziram 0,1584 g de CO_2 e 0,0648 g de H_2O. Quais as massas de carbono e hidrogênio existentes na amostra? (H = 1; C = 12; O = 16).

Calculando:

$$\left.\begin{array}{l} C + O_2 \longrightarrow CO_2 \\ 12 \longrightarrow 44 \\ (x) \longrightarrow 0{,}1584 \end{array}\right\} \quad x = \boxed{0{,}0432 \text{ g carbono}}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2H + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow H_2O \\ 2 \longrightarrow 18 \\ (y) \longrightarrow 0{,}0648 \end{array}\right\} \quad y = \boxed{0{,}0072 \text{ g hidrogênio}}$$

2) Dosagem de nitrogênio

a) *Método de Dumas*: num tubo de quartzo, semelhante ao da figura anterior, queima-se uma massa conhecida de S.P. em corrente, não de oxigênio puro,

mas sim de CO_2 puro. O nitrogênio da S.P. é transformado em N_2 gasoso; seu volume, pressão e temperatura são medidos e, com auxílio das fórmulas dos gases, calculamos a massa de nitrogênio existente na amostra inicial.

Exemplo: 0,0900 g de uma substância orgânica produziram 33,6 ml de nitrogênio, nas condições normais de pressão e temperatura. Qual a massa de nitrogênio existente na amostra? (N = 14)

Calculando:

22.400 ml N_2 (CN) ⟶ 1 mol = 28 g
33,6 ml N_2 (CN) ⟶ (x)

x = 0,0420 g nitrogênio

b) *Método de Kjeldahl*: uma massa conhecida da S.P. é aquecida, prolongadamente, com uma mistura de H_2SO_4 e K_2SO_4; a S.P. é "destruída" e todo seu nitrogênio se transforma em $(NH_4)_2SO_4$. A seguir, aquecemos esta solução com uma solução concentrada de NaOH:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\ NaOH \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4 + 2H_2O + \boxed{2\ NH_3}$$

O gás amoníaco produzido é dosado por meio de uma solução titulada de ácido (em geral, H_2SO_4), pelos métodos usuais da volumetria.

Exemplo: 0,0354 g de uma substância orgânica produziram NH_3, que foi totalmente recolhido em 10,0 ml de H_2SO_4 0,1 N; o excesso do ácido foi titulado com NaOH 0,1 N, empregando-se 4,0 ml. Qual a massa de nitrogênio existente na amostra? (H = 1; N = 14)

Calculando:

quantidade de H_2SO_4 empregado = 10,0 ml H_2SO_4 0,1 N

quantidade de H_2SO_4 em excesso:
4,0 ml NaOH 0,1 N equivalem a 4,0 ml H_2SO_4 0,1 N

quantidade de H_2SO_4 realmente gasto:

10,0 – 4,0 = 6,0 ml H_2SO_4 0,1 N

que por sua vez correspondem a:

6,0 ml NH_3 0,1N produzidos

cálculo da massa de NH_3:

$$N = \frac{m}{E\,V} \left\{ 0{,}1 = \frac{m}{17 \times 0{,}006} \right. \left\{ m = 0{,}0102 \text{ g } NH_3 \right.$$

– cálculo da massa de nitrogênio na S.P.:

N ⟶ NH_3
14 ⟶ 17
(x) ⟶ 0,0102

x = 0,0084 g nitrogênio

3) Dosagem de halogênios e enxofre (Método de Carius)

Uma massa conhecida de S.P. é fortemente aquecida, num tubo de vidro fechado, com HNO_3 concentrado e $AgNO_3$ (para o caso dos halogênios) ou $BaCl_2$ (para o caso do enxofre). O HNO_3 concentrado destroi a S.P. e teremos:

– no caso dos halogênios: $X \xrightarrow{AgNO_3} AgX$

no caso do enxofre: $S \xrightarrow{BaCl_2} BaSO_4$

Pesando-se o AgX ou o $BaSO_4$ produzido, podemos calcular a massa inicial de X ou de S.

Exemplo: 0,0606 g de uma substância orgânica produziram 0,1722 g AgCl. Qual a massa de cloro existente na amostra? (Cl = 35,5; Ag = 108)

Cl ⟶ AgCl
35,5 ⟶ 143,5
(x) ⟶ 0,1722

x = 0,0426 g cloro

4) Dosagem de oxigênio

Devido à dificuldade técnica em se dosar o oxigênio existente numa substância orgânica, esse elemento é "calculado por diferença"; isto é, dosa-se primeiro todos os outros elementos existentes na S.P.; no final, a "massa que falta" para completar a massa total da S.P. é atribuída ao oxigênio.

COMPOSIÇÃO CENTESIMAL E FÓRMULA MÍNIMA

Terminada a Análise Elementar Qualitativa e Quantitativa podemos calcular a **composição centesimal** e a **fórmula mínima** da substância-problema (esses cálculos já foram explicados detalhadamente no volume I – Química Geral).

Voltemos ao primeiro exemplo, dado na dosagem do carbono e hidrogênio:

0,0504 g de uma substância orgânica produziram 0,1584 g de CO_2 e 0,0648 g H_2O. Qual sua composição centesimal? Qual sua fórmula mínima?
(H = 1; C = 12; O = 16)

Já havíamos calculado que as 0,0504 g da S.P. encerram 0,0432 g carbono e 0,0072 g hidrogênio. Daí teremos:

- **Cálculo da composição centesimal:**

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0504 \text{ g S.P.} \longrightarrow 0{,}0432 \text{ g C} \\ 100\% \longrightarrow (x) \end{array}\right\} \quad x = \boxed{85{,}7\%\ C}$$

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0504 \text{ g S.P.} \longrightarrow 0{,}0072 \text{ g H} \\ 100\% \longrightarrow (y) \end{array}\right\} \quad y = \boxed{14{,}3\%\ H}$$

Notem que 85,7% C + 14,3% H = 100,0% totais. Dadas as dificuldades práticas de uma análise química, devemos tolerar um erro de 0,1 a 0,2% no total. No entanto, se a soma se afastar muito de 100%, *a diferença como já dissemos será atribuída ao oxigênio.*

- **Cálculo da fórmula mínima:**

Podemos fazer este cálculo a partir da composição centesimal:

	divisão pelas massas atômicas	divisão pelo menor dos resultados (7,15)	Fórmula mínima
85,7% C	$\frac{85{,}7}{12} = 7{,}15$	$\frac{7{,}15}{7{,}15} = 1$	CH_2
14,3% H	$\frac{14{,}3}{1} = 14{,}3$	$\frac{14{,}3}{7{,}15} = 2$	

Como poderíamos fazê-lo também a partir das próprias massas de carbono e hidrogênio, que foram anteriormente obtidas:

	divisão pelas massas atômicas	divisão pelo menor dos resultados (0,0036)	Fórmula mínima
0,0432 g C	$\frac{0{,}0432}{12} = 0{,}0036$	$\frac{0{,}0036}{0{,}0036} = 1$	CH_2
0,0072 g H	$\frac{0{,}0072}{1} = 0{,}0072$	$\frac{0{,}0072}{0{,}0036} = 2$	

DETERMINAÇÃO DA MASSA OU PESO MOLECULAR

Essa determinação não é feita por análise química, mas sim por processos físicos ou físico-químicos.

No entanto, ela é indispensável na determinação da fórmula molecular da substância-problema. De fato, no cálculo anterior chegamos à fórmula mínima. CH_2; ora nenhuma substância orgânica poderá ter essa fórmula molecular, pois ela contraria a tetravalência do carbono; conseqüentemente a fórmula molecular (fórmula verdadeira) da substância em estudo deverá ser um múltiplo de CH_2 – C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, ..., $(CH_2)_n$ – o que corresponde a toda a família dos alcenos e dos ciclanos. Qual será, então, a fórmula real da nossa substância-problema? Só a determinação de sua massa molecular é que poderá indicá-lo.

Na determinação de massas moleculares devemos considerar dois casos principais:

1) Quando a substância é um gás ou um líquido volátil

Pesa-se cuidadosamente uma pequena amostra da S.P. e determina-se o seu volume, *no estado gasoso*, em condições conhecidas de pressão e temperatura.

A seguir, aplicamos os cálculos já vistos, no estudo dos gases (volume I – Química Geral):

Volume Molar = 22,4 ℓ (CN)

$\boxed{\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}}$ e $\boxed{PV = \frac{m}{M}RT}$

$\boxed{M = 2\ \delta_{H_2}}$ onde: δ_{H_2} = densidade do gás ou vapor em relação ao hidrogênio

$\boxed{M = 28{,}9\ \delta_{ar}}$ onde: δ_{ar} = idem em relação ao ar

Exemplo: Vamos supor que, no exercício anterior, onde chegamos à fórmula mínima CH_2, o enunciado ainda acrescentasse – *a S.P. é um gás 14 vezes mais denso que o hidrogênio.*

Calculando:

$\boxed{M = 2\ \delta_{H_2}} \longrightarrow M = 2 \times 14 \longrightarrow \boxed{M = 28} \rightarrow \boxed{n = 2}$

Fórmula Molecular = $(CH_2)_n$ ∴ $M = 14n \longrightarrow$

E portanto a fórmula molecular procurada seria $\boxed{C_2H_4}$

2) Quando a substância é um sólido

Lançamos mão das *propriedades coligativas*, que também já foram estudadas (volume III – Físico-Química):

na criometria e ebuliometria : $\Delta t = K \frac{1000\ m}{m'M}$

na osmometria: $PV = \frac{m}{M} RT$

Exemplo: Um grama de substância orgânica foi dissolvida em 19,3 gramas de ácido acético, produzindo uma solução que solidifica a 14,7°C. Qual a massa molecular da S.P.?

Dados: temperatura de congelação do ácido acético puro = 16,7°C

constante criométrica do ácido acético = 3,86°C para 1000 g do solvente

Calculando:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta t = K_c \frac{1000\ m}{m'M}\end{array}\right\} \quad 16{,}7 - 14{,}7 = 3{,}86 \times \frac{1000 \times 1}{19{,}3 \times M} \quad \left\} \begin{array}{l} M = 100 \end{array}\right.$$

OBSERVAÇÃO:

De posse da análise elementar e da massa molecular de um composto, nós podemos calcular sua fórmula molecular, *sem passarmos pela fórmula mínima*. Esse *cálculo direto da fórmula molecular* é mais simples, mais rápido e menos sujeito a erros.

Exemplo: Um composto encerra 48,64% de carbono e 8,16% de hidrogênio. Sua massa molecular é 74. Qual é sua fórmula molecular?
(H = 1; C = 12; O = 16)

Calculando:

Notem que 48,64% C + 8,16% H = 56,80%

Portanto: 100% – 56,80% = 43,20% oxigênio

(já dissemos que o oxigênio é calculado por diferença)

Supondo agora que a fórmula procurada seja

$C_x H_y O_z$ → massa molecular = 74 (dado)

teremos:

para o C: 100% comp. —— 48,64% C; 74 comp. —— (12 x) C → x = 3

para o H: 100% comp. —— 8,16% H; 74 comp. —— (1 y) H → y = 3

para o O: 100% comp. —— 43,20% O; 74 comp. —— (16 z) O → z = 2

form. molecular: $C_3H_6O_2$

ANÁLISE ESTRUTURAL

Mesmo chegando à fórmula molecular da substância-problema, não podemos afirmar que a substância está totalmente identificada, porque na Química Orgânica podem existir muitos isômeros apresentando a mesma fórmula molecular.

Assim, no exemplo anterior, chegamos à fórmula molecular $C_3H_6O_2$. Mas como estarão arrumados, dentro da molécula, esses três átomos de **C**, seis átomos de **H** e dois átomos de **O**?

Será $CH_3 - CH_2 - C(=O)-OH$?

Ou $CH_3 - CH(OH) - C(=O)-H$?

Ou $CH_2(OH) - CH_2 - C(=O)-H$?

Ou $CH(OH)(CH_2-OH) - CH(OH)$?

Etc.

Daí a necessidade da **Análise Estrutural.**

> **A Análise Estrutural visa determinar a disposição dos átomos dentro da molécula.**

A Análise Estrutural pode ser feita por:

– processos químicos

– processos físico-químicos

PROCESSOS QUÍMICOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL

Consistem numa série de reações usuais da Química Orgânica visando descobrir, na molécula considerada, a existência de duplas ou triplas ligações, de anéis, de radicais funcionais (é a **Análise Funcional**), etc.

Assim, no exemplo anterior, com respeito à fórmula molecular $C_3H_6O_2$ fizemos:

1ª HIPÓTESE: a fórmula estrutural seria $CH_3 - CH_2 - C(=O)-OH$

Ora, se a substância-problema tem realmente esta fórmula, ela *é um ácido* e como tal deve apresentar as reações usuais dos ácidos – mudança de cor dos indicadores, reações com as bases, formação de ésteres, etc.

2ª HIPÓTESE: a fórmula estrutural seria $CH_3 - \underset{OH}{CH} - C(=O)-H$

Nessa hipótese a substância é álcool e aldeído. O radical aldeído é redutor (reduz os reagentes de Fehling e de Tollens), reage com $NaHSO_3$, etc (verifique as propriedades químicas dos aldeídos). O radical álcool tem também suas reações características (veja o capítulo dos álcoois).

E assim por diante.

Além disso, freqüentemente nós transformamos a S.P. num outro composto (chamado **derivado**), que seja de identificação mais fácil que a própria S.P. e que venha indiretamente confirmar a fórmula estrutural da S.P. Por exemplo, um ácido pode ser transformado num éster, cujo ponto de ebulição é mais fácil de se determinar; um aldeído pode ser transformado em oximas ou hidrazonas, cuja cristalização e ponto de fusão são bem característicos, etc.

Como vocês estão vendo, os Processos Químicos de Análise Estrutural são bastante trabalhosos e demorados.

PROCESSOS FÍSICO–QUÍMICOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL

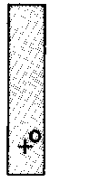
São mais rápidos, mais precisos e exigem menos S.P. que os Processos Químicos; daí o grande impulso tomado pelos Processos Físico-Químicos, em nossos dias. O único obstáculo é que os Processos Físico-Químicos exigem, freqüentemente, aparelhagem mais cara e complicada.

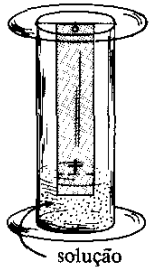
Dos inúmeros Processos Físico-Químicos de Análise Orgânica, nós iremos mencionar os dois mais empregados atualmente que são – *Cromatografia* e *Espectroscopia Infravermelha.*

CROMATOGRAFIA

Neste caso nós separamos e identificamos as substâncias-problema, na medida que uma solução líquida (**cromatografia em fase líquida**) ou uma mistura gasosa (**cromatografia em fase gasosa**), contendo a S.P., percorre um papel de filtro (**cromatografia em papel**), um tubo com sólidos granulados (**cromatografia em coluna**), uma placa de vidro com uma película sólida (**cromatografia em camada delgada**), etc.

Vamos exemplificar, através da técnica mais simples que é a **cromatografia em papel**, supondo que se queira separar e identificar três aminoácidos – A, B, C – existentes numa mistura.





– corta-se uma tira de papel de filtro especial

– marca-se, com lápis, a "origem" ou "ponto de partida" (+)

– coloca-se, no "ponto de partida", uma gota da mistura contendo os amino-ácidos em estudo.

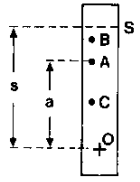
– pendura-se a tira de papel num tubo de vidro, sem encostar nas paredes do tubo, de tal modo que a extremidade inferior da tira venha a mergulhar numa solução especial (para a separação de amino-ácidos usam-se soluções contendo água, fenol, propanol, etc).

– tapa-se o tubo de vidro para evitar evaporações

– espera-se 2, 3, 4 horas ou mais; durante este tempo a solução "sobe" pelo papel, por capilaridade, arrastando consigo os amino-ácidos em estudo

– retira-se a tira de papel do tubo de vidro

– deixa-se secar



– anotam-se os pontos onde aparecem as manchas dos amino-ácidos A, B e C (às vezes é necessário fazer a "revelação" do cromatograma; neste caso borrifa-se a tira de papel com uma solução capaz de colorir as manchas, tornando-as visíveis)

Pois bem, em condições padronizadas, a maior ou menor "subida pelo papel" é uma característica de cada amino-ácido e permite identificá-lo.

Costuma-se indicar a "subida pelo papel" através de uma grandeza indicada por R_f. Seja:

s = distância máxima percorrida pela solução

a = distância percorrida pelo amino-ácido A

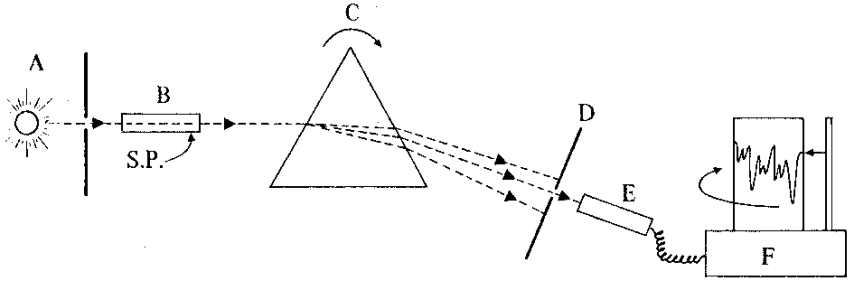
Dizemos então que o R_f do amino-ácido A é:

$$R_f = \frac{a}{s}$$

Repetimos: em condições padronizadas (isto é, usando sempre o mesmo tipo de papel de filtro, a mesma solução, a mesma temperatura, etc), o R_f é uma característica de cada substância química e, por isso, permite identificá-la.

ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA

Faça inicialmente uma recapitulação de ondas eletromagnéticas (volume II Atomística).



Esquematicamente, um Espectroscópio Infravermelho consiste de:

Uma *"lâmpada"* ou *"fonte"* especial (A) produz "luz" ou radiação infravermelha.

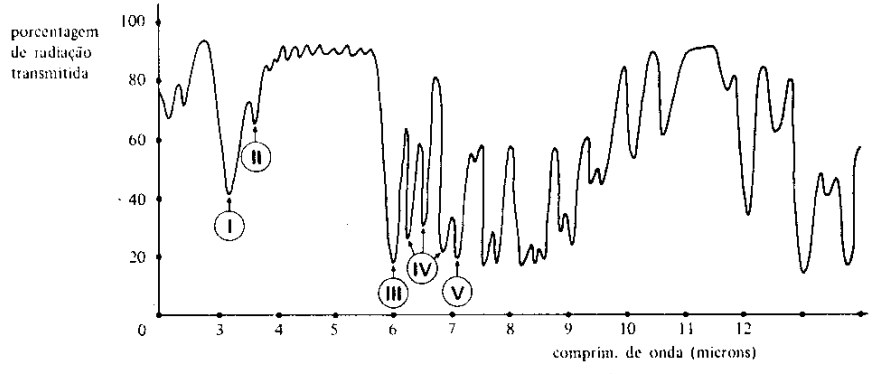
A "luz" atravessa o *tubo B* contendo a S.P. *A estrutura e os vários radicais funcionais que existem na S.P. vão absorver, mais ou menos intensamente, os vários comprimentos de onda existentes na radiação infravermelha.*

A seguir, a "luz" atravessa um *prisma especial* (C) e é decomposta nos vários comprimentos de onda (do mesmo modo que a luz solar, atravessando um prisma de vidro, é decomposta nas "cores do arco-iris").

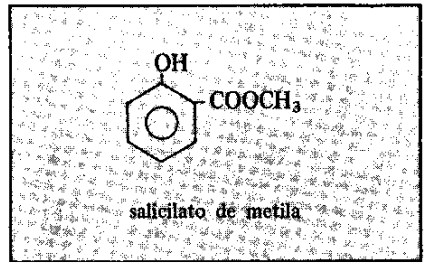
Um dos "raios luminosos", que tem comprimento de onda bem definido, atravessa o furo da placa D e chega ao *detector* E; o detector é uma espécie de fotômetro e "percebe" quando a intensidade da radiação que está chegando é maior ou menor; esta informação, o detector envia ao *registrador* F, que marca então sobre um gráfico a intensidade da radiação que está chegando ao detector.

Durante o andamento da análise, o prisma C gira lentamente, sincronizado com o tambor do registrador F. Deste modo, radiações de vários comprimentos de onda vão passando sucessivamente pelo furo da placa D, e suas intensidades vão sendo sucessivamente registradas no gráfico do registrador F.

No final, retiramos o papel que estava sobre o tambor do registrador F e temos um gráfico; por exemplo:



Este gráfico, em particular, é o espectro do salicilato de metila, substância muito usada em pomadas contra reumatismo. Cada "pico" (ou melhor "depressão") do gráfico indica uma maior absorção de radiação, devido a alguma parte da estrutura ou algum radical presente na molécula do salicilato de metila. Por exemplo:



– o pico (I) indica a existência do grupo OH

– o pico (II) indica a existência dos grupos $\gtrless$CH do anel benzênico

– o pico (III) indica a função éster $-COOCH_3$

– os picos (IV) indicam a existência do anel benzênico

– o pico (V) indica a existência do grupo $-CH_3$ e assim por diante

Enfim, para uma pessoa com prática, um gráfico desses funciona como uma verdadeira "impressão digital" da substância-problema, permitindo identificá-la com rapidez e segurança.

Cumpre-nos por fim assinalar que, somente aparelhos modernos de análise (Análise Instrumental), como cromatógrafos, espectroscópios infravermelho, e outros, é que nos permitem "decifrar" a estrutura de substâncias muito complexas como vitaminas, hormônios, ácidos nucléicos, etc. Daí o grande progresso atual da Química Orgânica e da Bioquímica.

Como última precaução, logo depois de decifrarem a estrutura de uma substância natural, os químicos procuram sintetizá-la para verem se a substância sintética "empata" com a substância natural. Deste modo, têm sido descobertas vias sintéticas para a fabricação industrial de vitaminas, hormônios, medicamentos, etc.

EXERCÍCIOS E TESTES

1) Quais as composições centesimais de:
   a) metano; b) bromo-benzeno?
   (H = 1; C = 12; Br = 80)

2) Que quantidades de CO_2 e H_2O iremos obter, "queimando", no aparelho de Liebig, 0,1017 g do composto $C_3H_7NO_2$?
   (H = 1; C = 12; N = 14; O = 16)

3) 32,8 mg de uma substância nitrogenada são submetidas ao processo de Kjeldahl produzindo amoníaco, que é recolhido em 40,0 ml de H_2SO_4 0,01 N; a seguir, são necessários 2,4 ml de NaOH 0,1 N para neutralizar o ácido em excesso. Qual a porcentagem de nitrogênio no composto analisado? (N = 14)

4) 0,03040 g de uma substância produzem, por combustão, 0,04300 g de CO_2 e 0,02626 g de H_2O. Na dosagem de enxofre, uma amostra de 0,00615 g da substância produzem 0,02310g de $BaSO_4$. Qual é a composição centesimal da substância? (H = 1; C = 12; O = 16; S = 32; Ba = 137)

5) 0,1068 g de um composto produzem 0,1980 g de CO_2 e 0,0945 g de H_2O. Pelo método de Dumas, 0,0730g do mesmo composto produzem 11,2 ml de N_2, nas C.N. Qual a fórmula mínima do composto em questão?
   (H = 1; C = 12; N = 14; O = 16)

6) A composição centesimal de uma substância orgânica é 40,00% C, 6,66% H e 53,33% O. Sua massa molecular é 180. Calcular sua fórmula molecular.
   (H = 1; C = 12; O = 16)

7) Uma substância, de massa molecular 60, encerra 20,00% C, 6,66% H e 46,66% N. Qual sua fórmula molecular?
   (H = 1; C = 12; N = 14; O = 16)

8) 0,0564 g de um composto orgânico produzem 0,0264 g de CO_2 e 0,0108 g de H_2O. Na dosagem de bromo, 0,1410 g do composto produzem 0,2820 g de AgBr. Calcular a fórmula molecular do composto, sabendo que sua massa molecular é 188. (H = 1; C = 12; O = 16; Br = 80; Ag = 108)

9) No processo de Liebig obtemos 0,0440 g de CO_2 e 0,0255 g de H_2O a partir de 0,0780 g de uma substância orgânica. No processo de Carius obtemos 0,0942 g de AgI a partir de 0,0624 g da mesma substância. Qual a fórmula molecular da substância, sabendo-se que sua densidade em relação ao ar é 5,42?
   (H = 1; C = 12; O = 16; Ag = 108; I = 127)

10) Um hidrocarboneto contém 93,71% de carbono e 6,29% de hidrogênio. Dissolvendo-se 5,00 g do hidrocarboneto em 100,00 g de ácido acético glacial, a solução congela a 15,12°C. Qual a fórmula molecular do hidrocarboneto?
    Dados:
    massas atômicas: H = 1; C = 12; O = 16
    temperatura de solidificação do ácido acético glacial = 16,64°C
    constante criométrica do ácido acético glacial = 3,90°C (para 1000g do solvente)

TESTES DE EXAMES VESTIBULARES

CAPÍTULO 1 – ÁTOMO DE CARBONO CADEIAS CARBÔNICAS RADICAIS ORGÂNICOS

1. (Med. - Santos - 72) Se não existisse o fenômeno de hibridação de orbitais o carbono seria:
   a) monovalente
   b) pentavalente
   c) bi e trivalente
   d) tetravalente
   e) hexavalente

2. (Med. - Pouso Alegre - 72) Os ângulos de ligação híbridos sp^3, sp^2 e sp têm, respectivamente, os seguintes valores:
   a) 120°, 180° e 109°
   b) 109°, 180° e 120°
   c) 109°, 90° e 180°
   d) 109°, 180° e 90°
   e) 109°, 120° e 180°

3. (Med. S. Casa - 70) A molécula do metano apresenta todas as ligações C – H e todos os ângulos H – C – H (109° 28') iguais. Esta observação demonstra que o átomo de carbono se combina:
   a) no estado fundamental
   b) utilizando 3 elétrons em orbitais "p" e um elétron em orbital "s".
   c) utilizando 4 elétrons em orbitais "p".
   d) utilizando orbitais híbridos de orbitais "s" e "p".
   e) nenhuma das indicações é correta.

4. (Med. - U. F. Rio de Janeiro - 69) A hibridização tetraédrica sp^3 é encontrada no:
   a) etano
   b) eteno
   c) etino
   d) benzeno
   e) em todos eles

5. (CESCEM - 68) Qual dos compostos abaixo possui um átomo de carbono como centro de um tetraedro regular:
   a) formaldeido
   b) acetileno
   c) benzeno
   d) dimetilpropano
   e) ácido fórmico

6. (Med. - U. F. Rio de Janeiro - 69) – No eteno:
   a) todos os átomos são coplanares
   b) os 2 átomos de carbono estão em um plano e os 4 de hidrogênio em outro plano
   c) os 2 átomos de carbono estão em um plano e os 2 átomos de hidrogênio do carbono 1 em outro e também em outro 2 átomos de hidrogênio do carbono 2
   d) os 2 átomos de carbono estão em um plano e cada átomo de hidrogênio em planos diferentes
   e) dispõe-se os átomos em maneira diferente

7. (CESCEM - 72) Admite-se que para a formação do eteno ocorre uma hibridação de orbitais do carbono, resultando ângulos iguais entre as ligações. Êste tipo de hibridação
   a) forma ligações dirigidas para os vértices de um triângulo
   b) forma ligações dirigidas para os vértices de um tetraédro
   c) envolve 2 orbitais s e um p
   d) envolve 1 orbital s e três p
   e) envolve 1 orbital s e um p

8. (EE MACKENZIE - 69) Na molécula do eteno $H-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}-H$ as ligações C – H da molécula são sigma do tipo:
   a) s - sp^3
   b) s - sp^2
   c) s - sp
   d) s - sp^3, s - sp^2 e s - sp
   e) s - sp^2 e s - p

9. (CESCEM - 67) Os tipos de ligações existentes na molécula de propeno, $CH_2=CH-CH_3$, entre os átomos de:
   1) carbono 1 e os seus hidrogênios
   2) carbono 1 e carbono 2
   3) carbono 2 e carbono 3
   4) carbono 3 e seus hidrogênios
   são, sucessivamente:
   a) ligações sigma - ligações sigma - ligação pi - ligações sigma
   b) ligações sigma - ligações pi - ligação sigma - ligações sigma
   c) ligações sigma - ligação sigma e ligação pi - ligação pi - ligações sigma
   d) ligações sigma - ligação sigma e ligação pi - ligação sigma - ligações sigma
   e) ligações sigma - ligações pi - ligação pi - ligações sigma

10. (PUC - SP - 71) Em compostos orgânicos a hibridação sp do carbono aparece em:
    a) ligações simples e origina uma configuração tetraédrica
    b) ligações duplas e origina uma configuração linear
    c) ligações triplas e origina uma configuração tetraédrica
    d) ligações simples e origina uma configuração triangular
    e) ligações triplas e origina uma configuração linear

11. (PUC - SP - 72) No composto $CH_2=CH-C\equiv CH$ existem:
    a) três ligações sigma e duas ligações pi.
    b) três ligações sigma e três ligações pi.
    c) quatro ligações sigma e duas ligações pi.
    d) sete ligações sigma e duas ligações pi.
    e) sete ligações sigma e três ligações pi.

12. (Med. S. Casa - 68) A união entre o grupo acetato e o metil, no composto $CH_3COO-CH_3$, bem como nos outros ésteres, é por:
    a) covalência
    b) eletrovalência
    c) forças de Van der Waals
    d) forças iônicas
    e) forças de London

13. (CESCEM - 71) A seqüência que corresponde aos números de oxidação do carbono nos seguintes compostos: monóxido de carbono, dióxido de carbono, formaldeido, ácido fórmico e tetrafluoreto de carbono é:

a)	+ 2,	+ 4,	- 2 ,	+ 2,	- 4
b)	- 2,	- 4,	zero,	+ 2,	+ 4
c)	- 2,	+ 4,	- 2 ,	+ 2,	- 4
d)	+ 2,	+ 4,	- 2 ,	- 2,	+ 4
e)	+ 2,	+ 4,	zero,	+ 2,	+ 4

14. (Med. S. Casa - 70) Na seqüência de reações:

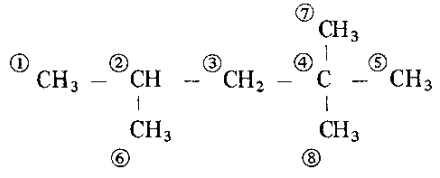
$$R-CH_3 \xrightarrow{[O]} RCH_2OH \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

os números de oxidação para o átomo de carbono nos quatro membros desta série consecutiva serão, respectivamente:

a)	- 2;	- 1;	+ 1;	+ 2.	d)	- 2;	- 1;	+ 1;	+ 3.
b)	- 3;	- 1;	0;	+ 2.	e)	- 3;	- 1;	+ 1;	+ 3.
c)	- 3;	- 1;	0;	+ 3.					

15. (Med. Pouso Alegre - 73) O número de oxidação do carbono na molécula do C_2F_4 é:
    a) - 4
    b) + 4
    c) - 2
    d) + 2
    e) zero

16. (PUC - SP - 71) Na fórmula



são carbonos

	primários	secundários	terciários	quaternários
a)	1, 5, 6, 7, 8	3	2	4
b)	1, 5	3, 6, 7, 8	2	4
c)	1, 5	2, 3	6, 7, 8	4
d)	1, 5, 6	3, 7, 8	2	4
e)	4	2	3	1, 5, 6, 7, 8

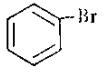
17. (CESCEM - 72) No etano a distância entre dois átomos de carbono é 1,54 Å; no propano a distância entre dois átomos de carbono não ligados entre sí é 2,51 Å. Se um composto contendo 11 átomos de carbono, ligados entre sí por ligações simples, for estirado sem que se altere a estrutura tetraédrica do carbono, sua molécula terá um comprimento em Å de :

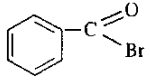
a) 10 X 1,54
b) 11 X 1,54
c) 5 X (1,54 + 2,51)
d) 10 X 2,51
e) 5 X 2,51

CAPÍTULO 2 – FUNÇÕES ORGÂNICAS

18. (FFCLUSP - 67) A fórmula do brometo de benzila corresponde a:

a) $C_6H_5 - CH_2 - Br$

b) 

c) 

d) nenhuma delas

19. (Med. – ITAJUBÁ - 72) As funções R – H, R – OH, R – O – R', R – C(=O) – OH, são respectivamente:

a) hidrocarboneto, álcool, éster, ácido carboxílico.
b) hidrocarboneto, fenol, éster, ácido carboxílico.
c) hidrocarboneto, álcool, éter, éster.
d) hidrocarboneto, álcool, éter, ácido carboxílico.
e) hidrocarboneto, álcool, peróxido orgânico, éster.

20. (EE São Carlos – 67) Das fórmulas moleculares qual pode indicar um éter acíclico saturado?

a) $C_6H_{14}O$ b) $C_5H_{10}O$ c) C_2H_3OH d) $C_3H_6O_2$

21. (Med. – Santa Casa – 73) Um composto de fórmula bruta $H_2C_3O_2$ corresponde a:

a) ácido monocarboxílico
b) hidroxialdeído
c) dialdeído
d) diálcool
e) cetoaldeído

22. (ITA – 67) Ordenando a 2ª coluna com a 1ª:

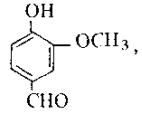
(A) $C_6H_4(CH_3)OH$	(1) álcool
(B) $C_6H_5CH_2OH$	(2) fenol
(C) $C_6H_5COCH_3$	(3) cetona
(D) $C_6H_5CH_2COH$	(4) ácido
(E) $C_6H_5CH_2COOH$	(5) aldeído

TEREMOS:

a) 1, 2, 3, 4, 5
b) 2, 1, 3 4, 5
c) 2, 1, 3, 5, 4
d) 5, 1, 3, 4, 2
e) 1, 3, 5, 4, 2

23. (Med. ITAJUBÁ – 73) Assinale a alternativa em que aparece uma substância que não corresponde ao grupo funcional:

a) CH_3COOH (ácido) e $(CH_3)_3COH$ (álcool)
b) $CH_3OC_2H_5$ (éster) e $C_2H_5NH_2$ (amina)
c) CH_3CHO (aldeído) e $(CH_3)_2CO$ (cetona)
d) C_3H_6 (alqueno) e $C_2H_5 - C(=O) - NH_2$ (amida)
e) HOOC – COOH (ácido) e $C_2H_5COOCH_3$ (éster)

24. (FEI 68) A vanilina  , apresenta os seguintes grupamentos funcionais:

a) álcool, óxido e aldeído
b) aldeído, cetona e fenol
c) éter-óxido, aldeído e fenol
d) fenol, éter e carboxilácido

25. (Med. – GB - 66) Quando um dos hidrogênios do amoníaco é substituído por acila, o composto resultante é:

a) amina
b) imina
c) imida
d) sal de amônio
e) amida

(PUC SP – 71) Para responder as três questões seguintes, considere os dados abaixo:

compostos	funções
(A) $CH_3 - CO - NH_2$	(I) amida
	(II) nitro composto
(B) $CH_3 - CO - O - CO - CH_3$	(III) anidrido
	(IV) amina
(C) $CH_3 - NO_2$	(V) éster

26. O composto (A) é:

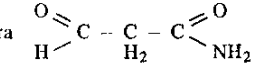
a) I b) II c) III d) IV e) V

27. O composto (B) é:

a) I b) II c) III d) IV e) V

28. O composto (C) é:

a) I b) II c) III d) IV e) V

29. (FFCLUSP – 67) O composto de estrutura  é:

a) um ceto éster
b) uma aldeído amina
c) um aldeído éster
d) uma aldeído amida

30. (Med. – Pouso Alegre – 73) Assinale a alternativa correta que representa a associação entre as fórmulas e as funções dadas:

I)	$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$	P) aldeído
II)	$R - CHO$	Q) álcool
III)	$CH_3 - COO - CH_2 - CH_3$	R) éster
IV)	$CH_3 - O - C_2H_5$	S) éter
V)	$CH_3 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}} - CH_3$	T) amina

a) I – P, II – Q, III – R, IV – S, V – T
b) I – P, II – T, III – S, IV – R, V – Q
c) I – Q, II – P, III – R, IV – S, V – T
d) I – R, II – S, III – P, IV – Q, V – T
e) I – T, II – P, III – Q, IV – R, V – S

31. (CESCEM – 71) Na relação de compostos abaixo

I) $H_3C - CH_2 - N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$

II) $H_{31}C_{15} - \underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}} - ONa$

III) $H_3C - CH_2 - O - NO$

IV) $H - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\vert}{C}}}} - O - C_2H_5$

V) $H_3C - CH_2 - O - N\begin{matrix}= O\\ \searrow O\end{matrix}$

assinale qual ou quais dos compostos são ésteres:

a) I, II, III, IV, V
b) II, III, IV, V
c) III, IV, V
d) IV, V
e) V

32. (Univ. Federal – MG – 67) Nas combinações fórmula geral-função, qual *não* é correta?

a) $C_nH_{2n+3}N$ – amina
b) $C_nH_{2n}ON$ – amida
c) C_nH_{2n-2} – dienos e alcinos
d) $C_nH_{2n}O_2$ – ácidos carboxílicos
e) C_nH_{2n-6} – benzeno e homólogos

33. (ITA – 65) Qual das substâncias abaixo é o melhor exemplo da categoria de substâncias designadas de compostos "organo-metálicos"?

a) acetato de chumbo
b) chumbo tetra-etila
c) ferricianeto de potássio
d) tiocianato de potássio
e) sais de cálcio de ácidos graxos

34. (EE São Carlos – 68) O radical $R - \underset{\displaystyle O}{\underset{\vert}{C}} =$ é denominado:

a) alcoíla b) fenila c) acila d) vinila e) arila

35. (Med. – Santa Casa – 68) Os nomes dos grupamentos funcionais

$CH = O$, $- \underset{\displaystyle O}{\underset{\vert}{C}} = O$, $- \underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}} - NH_2$ e $- \underset{\displaystyle }{\underset{\vert}{C}} = N -$ são:

a) aldoxil, formil, amida e amina
b) formil, carbonil, carboxamida e imino
c) carbonil, carbil, carboxamida e imino
d) formil, cetona, amida e amina
e) nenhuma das alternativas acima é correta

36. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) Um conjunto de substâncias com propriedades semelhantes na dependência de parte comum da molécula denomina-se:

a) série homóloga
b) série isóloga
c) série isômera
d) função química
e) tem nome diferente

37. (Med. – Santa Casa – 70) Define-se uma série homóloga como uma família de substâncias que:

a) diferem uma das outras por um grupo $\diagdown CH_2$.
b) diferem uma das outras por um grupo $-(CH_2)_n-$.
c) têm propriedades químicas semelhantes.
d) têm propriedades físicas que variam de modo previsível.
e) todos os ítens acima se complementam.

38. (Fac. Odont. – UFRJ – 69) Em uma série homóloga, os vizinhos do termo $C_5H_{12}O$ são:

a) $C_6H_{14}O$ – $C_4H_{10}O$
b) $C_6H_{14}O$ – $C_7H_{15}O$
c) $C_4H_{11}O$ – $C_3H_{10}O$
d) $C_6H_{13}O$ – $C_4H_{11}O$
e) $C_6H_{10}O$ – $C_7H_{14}O$

CAPÍTULO 3 – ISOMERIA

39. (PUC – SP – 71) O número de isômeros que obedecem à fórmula C_4H_8 é:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

40. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) O ciclo-pentano é isômero do:

a) 1 - penteno
b) 3 - metil - 1 - butino
c) dimetil - propano
d) 2 - pentino
e) nenhum deles

41. (CICE – RJ – 69) O metilciclopropano e o buteno - 1 são isômeros:

a) geométricos
b) de função
c) de cadeia
d) óticos
e) nenhuma das respostas anteriores

42. (Med. – Santa Casa – 65) O composto 2, 2, 3 trimetilbutano é isômero estrutural de:

a) n-heptano
b) 3, 3 - dimetil - hexano
c) 2 - metil - heptano
d) 3 - etil - hexano

43. (PUC – SP – 70) Isômeros são compostos que apresentam a mesma fórmula molecular mas que apresentam propriedades diferentes, pois têm estrutura igualmente diferente. O hidrocarboneto – C_4H_{10} forma, pela perda de um hidrogênio, radicais isômeros diferentes. Examine os radicais apresentados em seguida e indique a opção em que os nomes certos dos radicais se encontram na ordem de sua apresentação.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$; $H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_2 -$; $H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$:

a) n-butila, sec-butila, iso-butila
b) n-butila, iso-butila, tércio-butila
c) sec-butila, n-butila, iso-butila
d) n-butila, sec-butila, tércio-butila
e) n-butila, tércio-butila, iso-butila

44. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Quantos isômeros estruturais são, teoricamente, possíveis para os compostos de fórmula C_3H_5Br?

a) 2 b) 3 c) 4 d) 5 e) nenhuma das respostas

45. (ITA – 67) Butanoato de metila é isômero de:

a) éter sulfúrico
b) ácido pentanóico
c) metil - propil - cetona
d) acetato de etila
e) metanoato de etila

46. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) O metoximetano é um isômero funcional do:

a) etanal
b) eteno
c) glicol
d) etanol
e) nenhum deles

47. (FEI – 67) Os ácidos 2 - hidroxi - propiônico e 3 - hidroxi - propiônico são:

a) isômeros de posição;
b) isômeros óticos;
c) isômeros funcionais.

48. (Med. – Catanduva – 73) Butanal e metil - propanal, são isômeros de:

a) isômeros de função
b) isômeros de cadeia
c) isômeros de compensação
d) isômeros de posição
e) nenhuma das respostas anteriores

49. (CICE – RJ – 69) Isômeros cis-trans geralmente:

a) contém um átomo de carbono assimétrico
b) desviam o plano da luz polarizada
c) são enantiomorfos
d) contém carbono com dupla ligação
e) são compostos orgânicos alicíclicos contendo sempre um hetero-átomo.

50. (CESCEM – 65) Para um composto orgânico apresentar isomeria geométrica, basta que ele tenha:

a) ligantes diferentes no mesmo carbono
b) uma dupla ligação
c) ligantes diferentes nos carbonos de uma dupla ligação
d) equilíbrio ceto-enólico
e) uma tripla ligação

51. (Med. – Itajubá – 72) O número de isômeros geométricos do buteno-1 é igual a:

a) 0 b) 1 c) 2 d) 3
e) nenhuma das alternativas anteriores.

52. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) Indique o composto que apresenta isomeria cis-trans:

a) fenil-eteno
b) 1, 2 - difenileteno
c) 1, 1 - difenil eteno
d) 1, 1, 2 - trifenil eteno
e) 1, 1, 2, 2 - tetrafenil eteno

53. (Med. – Pouso Alegre – 72) Indique qual dos seguintes compostos não apresenta isomerismo geométrico (cis-trans):

a) buteno-2
b) 1, 2 - dicloroeteno
c) penteno-2
d) 1-cloropropeno
e) 2 - metilbuteno - 2

54. (Med. – Santo Amaro – 71) Abaixo são apresentados os nomes de quatro compostos orgânicos:

I – buteno-2
II – penteno-1
III – 1, 2 - dimetil ciclopropano
IV – ciclo butano

Em relação à possibilidade de apresentarem isomeria *cis-trans*, pode-se afirmar que ela aparece:

a) apenas no composto I
b) em todos os compostos citados
c) nos compostos II e IV
d) somente nos compostos I e III
e) nos compostos II, III e IV

55. (FFCLUSP – 67) Qual o número mínimo de átomos de carbono que um composto orgânico contendo três átomos de cloro deve possuir para poder apresentar isomeria cis $\longleftrightarrow$ trans?

a) um b) dois c) três d) quatro

56. (Med. – UFRJ – 69) Os ácidos maléico e fumárico são exemplos típicos de isomeria:

a) diasteroisomeria
b) alfa-beta
c) epimeria
d) cis-trans
e) ótica

57. (CESCEM - 70) Ao aquecer brandamente uma mistura de ácidos maléico e fumárico, com a finalidade de desidratá-los, obtém-se:

a) anidrido maléico e ácido succínico
b) anidrido maléico e anidrido fumárico
c) anidrido fumárico, o ácido maléico permanecendo inalterado
d) anidrido maléico, o ácido fumárico permanecendo inalterado
e) ambos os ácidos permanecem inalterados

58. (ITA - 73) A respeito das moléculas de acetileno, etileno e etano, marque a afirmativa *FALSA*:

a) neste conjunto de moléculas, existe um total de 3 ligações π e 15 ligações σ
b) a hibridação dos orbitais do carbono no etileno é sp^2 e no acetileno é sp
c) somente na molécula de acetileno todos os átomos pertencem a um mesmo plano
d) somente na molécula do etano existe rotação livre ao longo da ligação carbono-carbono
e) somente derivados do etileno podem apresentar isomeria cis-trans

59. (EE Mackenzie – 69) Um composto é oticamente ativo quando:

a) a molécula possui átomo de carbono assimétrico
b) sofre inversão de Walden
c) não modifica o plano da luz polarizada
d) há compensação molecular
e) a molécula apresenta assimetria

60. (EEU Minas Gerais – 67) Qual dos compostos abaixo possui carbono assimétrico:

a) $C_2H_5 - CH_2 - C_2H_5$
b) $CHCl_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$
c) $HOOC - CCl_2 - C_2H_5$
d) $C_2H_5 - CHCl - CH_3$
e) nenhum deles

61. (Med. e Cirurgia – RJ - 68) No 2, 3 - dimetil - 3 - hexanol há um carbono assimétrico, que é o carbono número:

a) quatro b) um c) dois d) cinco e) três

62. (CESCEM - 68) Qual dos compostos abaixo enumerados pode ser desdobrado em antípodas óticos?

a) $(H_3C)_2CH - CH_2OH$
b) $H_3C - CH_2 - CH(CH_3) - COOH$
c) $CHBr = C(CH_3)Cl$
d) $H_3C - CH_2 - CO - CH_3$
e) $(H_3C)_2CH - CH_2 - CH_2OH$

63. (CESCEM - 70) O álcool primário, de menor peso molecular que apresenta isomeria ótica é o:

a) 2-butanol
b) 2 - metil - 1 - propanol
c) 1 - metil - 1 - etanol
d) 2 - metil - 1 - butanol
e) 3 - metil - 1 - butanol

64. (PUC - SP - 71) O alcano mais simples que apresenta isomeria ótica é o:

a) etano b) butano c) 2, 2 - dimetil propano
d) 3 - metil hexano e) nenhum alcano pode apresentar isomeria ótica

65. (Med. - UFRJ - 69) Qual dos compostos abaixo apresenta isomeria ótica:

a) 3, 3 - dietil pentano
b) 2, 2, 3, 3 - tetrametil butano
c) 2-metil butano
d) 2-buteno
e) 2-butanol

66. (Med. - Taubaté - 73) Isômeros ópticos com um único carbono assimétrico, diferenciam-se um do outro por:

a) rotação óptica, configuração e atividade biológica
b) rotação óptica, configuração e outras propriedades químicas
c) rotação óptica, configuração e propriedades físicas
d) rotação óptica
e) conformação

67. (Med. Gama Filho - GB – 68) Assinalar o número de isômeros que, de acordo com a regra de Van't Hoff, pode apresentar um composto com 6 carbonos assimétricos:

a) 64 b) 36 c) 6 d) 18 e) 2

68. (CESCEM - 71) Quantos isômeros óticos admite o composto 1 - metil - 2 - cloro - 3 - - bromociclopropano?

a) nenhum b) dois c) quatro d) seis e) oito

69. (Med. Santos - 72) O número de isômeros óticos que o ácido tartárico apresenta é:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

70. (Med. - Santa Casa – 70) Um composto "*meso*" é opticamente inativo porque:

a) é uma mistura racêmica
b) ainda não existem métodos de resolução satisfatórios
c) ele é internamente compensado
d) ele não pode ser superposto à sua imagem especular
e) *a* e *c* estão corretas

71. (Univ. Fed. Fluminense - 70) O composto 2, 3 - butanodiol é suscetível de:

a) apresentar-se na forma de dois enantiômeros
b) apresentar-se na forma de dois enantiômeros e uma forma meso
c) apresentar isomeria cis-trans
d) metameria de posição
e) tautomeria

72. (Med. - ABC – 69) Pelas configurações estruturais das moléculas do 2, 3 - dicloropentano e 2, 3 - diclorobutano pode-se concluir que o número de isômeros óticos (que apresentam atividade ótica) em cada caso é respectivamente:

a) 4, 4 b) 2, 2 c) 4, 2 d) 2, 4 e) 1, 1

73. (FEI – 68) A fórmula do ácido oleico $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$ indica:

a) insaturação e isomeria óptica
b) insaturação e isomeria geométrica
c) átomos de carbono assimétricos e isomeria óptica
d) insaturação e cadeia ramificada

74. (Univ. Fed. Fluminense – 70) O composto 1, 2 - dibromo eteno:

a) existe nas formas cis e trans
b) só existe na forma de um composto opticamente ativo
c) existe na forma de um metâmero por compensação
d) é encontrado nas formas dextro e levo rotatórias
e) nenhuma das respostas apresentadas

75. (Med. – Santos – 68) O composto $H_3C - CHBr - CH = CHBr$ apresenta:

a) apenas um par de antípodas óticos
b) apenas um par de isômeros cis-trans
c) dois pares de antípodas óticos, não envolvendo isomeria cis-trans
d) um par de antípodas óticos cis e um par de antípodas óticos trans

76. (Med. – Santo André – 72) Abaixo estão indicados alguns tipos de isomeria que podem ocorrer em compostos orgânicos:

I – cadeia
II – funcional
III – ótica
IV – cis-trans

Dentre estes tipos de isomeria, quais ocorrem em bromo-alcenos de fórmula molecular C_4H_7Br?

a) I e II somente
b) I e III somente
c) II e IV somente
d) I, III e IV somente
e) I, II, III e IV

77. (CESCEM – 73) O composto 3 - metil - penteno - 1 apresenta:

a) apenas isomeria ótica e de cadeia
b) apenas isomeria de cadeia
c) apenas isomeria cis-trans e de cadeia
d) isomeria ótica, cis-trans e de cadeia
e) apenas isomeria cis-trans

78. (Med. – Santo Amaro – 71) Em relação ao isomerismo óptico são feitas cinco afirmativas, das quais *uma é falsa*. Assinale-a:

a) Todos os compostos químicos com assimetria molecular possuem atividade óptica.
b) Todos os compostos que possuem carbono assimétrico são opticamente ativos.
c) As substâncias enantiomorfas entre si possuem propriedades químicas iguais, exceto no que respeita às reações com outros compostos opticamente ativos.
d) Os antípodas ópticos possuem propriedades físicas idênticas, exceto o sentido de rotação do plano de vibração da luz polarizada.
e) O racemato é inativo porque contém quantidades iguais de dois enantiômeros.

79. (Biomédicas Univ. GB – 71) Quando dois compostos que desviam o plano de luz polarizada para a direita reagem entre si, pode-se afirmar que o produto da reação será:

a) dextrógiro
b) levógiro
c) racêmico
d) inativo por compensação intramolecular
e) nada se pode afirmar

CAPÍTULO 4 – MECANISMOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

80. (Med. e Cirurgia RJ – 70) A substituição de um H do carbono alfa do ácido acético pelo Cl aumenta consideravelmente sua forma como ácido, pois:

a) forma sais com mais facilidade
b) o Cl é atraente de elétrons
c) o Cl é repelente de elétrons
d) o C alfa torna-se mais assimétrico
e) é mais solúvel

81. (Biomédicas – UFRJ 71) Os ácidos monocloro, dicloro e tricloroacético se dispõem na seqüência seguinte de acordo com sua força iônica:

a) mono > di > tri
b) mono > tri > di
c) di > mono > tri
d) di > tri > mono
e) tri > di > mono

82. (Fac. Nac. Med. – 70) Os ácidos α cloro, β cloro e γ cloro butírico se dispõem na seqüência seguinte, de acordo com sua força iônica:

a) alfa > beta > gama
b) alfa > gama > beta
c) beta > gama > alfa
d) beta > alfa > gama
e) gama > beta > alfa

83. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) Se examinarmos os valores das constantes de dissociação abaixo

$Cl_2CHCOOH$	$K_a = 5 \times 10^{-2}$
$ClCH_2COOH$	$K_a = 1,5 \times 10^{-3}$
$HCOOH$	$K_a = 2,1 \times 10^{-4}$
CH_3COOH	$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$
$CH_3(CH_2)_2COOH$	$K_a = 1,48 \times 10^{-5}$

diremos que, dentre eles, o mais forte é

a) ácido acetico
b) ácido butírico
c) ácido dicloroacético
d) ácido fórmico
e) ácido cloroacético

84. (CESCEM 73) Seja um ácido orgânico de fórmula geral XCH_2COOH, onde X pode ser um dos seguintes átomos: H, F, Cl, Br, I. Em qual dos casos o ácido será mais fortemente dissociado em solução aquosa?

a) X = H b) X = F c) X = Cl d) X = Br e) X = I

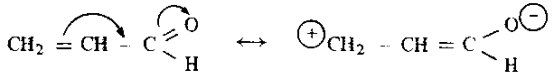
85. (Med. – Santo Amaro – 71) O nº de formas canônicas ou mesoméricas que contribuem para a formação do híbrido de ressonância das olefinas é igual a:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

86. (Med. – Santo Amaro – 71) Na medida que aumenta o número de formas canônicas contribuintes para a formação de um híbrido de ressonância, a estabilidade do mesmo, em geral:

a) não se altera b) aumenta c) diminui
d) pode aumentar e diminuir
e) nenhuma das respostas anteriores é correta

87. (PUC – SP – 71) Na ressonância



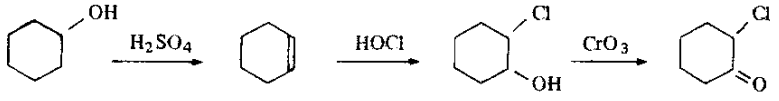
estamos notando um efeito:

a) indutivo
b) mesomérico
c) eletromérico
d) hiperconjugação
e) iônico

88. (Med. – Santa Casa – 68) As reações $CH_2 = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2Br$; $CH_3 - CHO + H_2N - C_6H_5 \longrightarrow CH_3 - CH = N - C_6H_5 + H_2O$; $CH_3 - OH + HBr \longrightarrow CH_3Br + H_2O$ são respectivamente exemplos de reações de:

a) rearranjo, eliminação e substituição
b) adição, condensação e eliminação
c) condensação, eliminação e rearranjo
d) adição, condensação e substituição
e) nenhuma das alternativas acima é correta

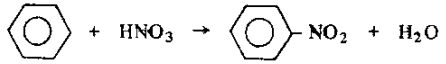
89. (Med. – Santa Casa – 70) A síntese de 2-clorociclohexanona partindo de ciclohexanol usando os reagentes H_2SO_4, HOCl e CrO_3 pode ser feita na seguinte seqüência:



As reações são respectivamente exemplos de reações de:

a) hidrólise ⟶ adição ⟶ substituição
b) hidrólise ⟶ substituição ⟶ oxidação
c) desidratação ⟶ condensação ⟶ hidrólise
d) desidratação ⟶ adição ⟶ oxidação
e) desidratação ⟶ eliminação ⟶ oxidação

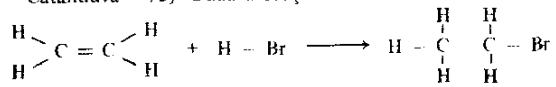
90. (PUC – SP – 72) Dentre as reações abaixo:

(I) $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$
(II) $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br$
(III) $CH_3 - COOH + NaOH \rightarrow CH_3 - COONa + H_2O$
(IV) 
(V) $CH_3 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$

são respectivamente:

	reações de adição	*reações de substituição*
a)	II	I
b)	II	III e IV
c)	I e II	V
d)	II	I e IV
e)	I e IV	II e III

91. (Med. – Catanduva – 73) Dada a reação abaixo:



Então podemos afirmar que:

a) trata-se de uma reação de substituição
b) trata-se de uma reação de polimerização
c) trata-se de uma reação de hidrólise
d) trata-se de uma reação de adição
e) nenhuma das respostas anteriores

92. (Univ. Fed. – MG – 67) Qual dos reagentes abaixo é eletrofílico:

a) NH_3 b) HCN c) H_3O^+ d) ROH e) H_2O

93. (Univ. Fed. – MG – 67) Qual dos reagentes abaixo é nucleofílico:

a) BF_3 b) H_3O^+ c) $AlCl_3$ d) Cl_2 e) H_2O

94. (Med. – Itajubá – 73) Qual dos reagentes abaixo é nucleófilo:

a) NH_3 b) BF_3 c) $AlCl_3$ d) Na^+ e) nenhum deles

95. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) A reação seguinte pode ser classificada como:

$$CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3 - CHCl - CH_2Cl$$

a) adição nucleofílica
b) substituição eletrofílica
c) substituição nucleofílica bimolecular
d) adição eletrofílica
e) eliminação bimolecular

96. (Med. – Santa Casa – 70) A reação do eteno com bromo, na presença dos sais inorgânicos: NaCl, $NaNO_3$ e NaI, leva à formação de: $BrCH_2 - CH_2Br$, $BrCH_2 - CH_2Cl$, $BrCH_2 - CH_2NO_3$ e $BrCH_2 - CH_2I$. Desde que tais sais inorgânicos são desprovidos de ação sobre os alquenos, quando na ausência de halógenos, conclui-se que a reação do eteno (alqueno) com o bromo (halógeno), é uma reação de . . . . . , que se processa por via . . . . . , sendo que a primeira etapa da reação envolve o . . . . . proveniente de uma cisão . . . . . .

a) adição; não iônica; bromo; heterolítica
b) eliminação; iônica; sal inorgânico; homolítica
c) adição; iônica; bromo; heterolítica
d) eliminação; não iônica; sal inorgânico; homolítica
e) adição; iônica; bromo; homolítica

97. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) A reação seguinte pode ser classificada como:

a) substituição eletrofílica
b) adição nucleofílica
c) substituição nucleofílica monomolecular
d) adição eletrofílica
e) substituição nucleofílica bimolecular

98. (Med. – Santa Casa – 70) A hidrólise do cloreto de t-butila em $^{\ominus}OH$ segue cineticamente a equação

velocidade $\propto$ [t-butila] $\quad$ $\boxed{\propto = \text{proporcional a}}$

enquanto o brometo de metila obedece à equação

velocidade $\propto$ [brometo de metila] $\times$ [$^{\ominus}OH$]

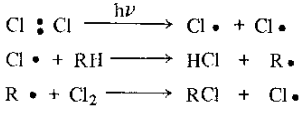
Com base nestas afirmações pode-se concluir que:

a) o íon $^{\ominus}OH$ participa da etapa determinante da velocidade da reação do cloreto de t-butila e do brometo de metila.
b) o íon $^{\ominus}OH$ não participa da etapa determinante da velocidade da reação do cloreto de t-butila e nem da do brometo de metila.
c) o íon $^{\ominus}OH$ participa da etapa determinante da velocidade de reação do cloreto de t-butila e não participa na do brometo de metila.
d) o íon $^{\ominus}OH$ não participa da etapa determinante da velocidade de reação do cloreto de t-butila e participa na do brometo de metila.
e) nenhuma das alternativas é correta

99. (Fac. Nac. Med. – 70) O 1-bromobutano reage com o hidróxido de potássio em solução aquosa para dar origem ao butanol-1. O mecanismo desta reação é de:

a) eliminação unimolecular (E_1)
b) eliminação bimolecular (E_2)
c) substituição nucleofílica (S_N1)
d) substituição nucleofílica (S_N2)
e) substituição eletrofílica (SE)

100. (Univ. Fed. – MG – 68) O mecanismo:



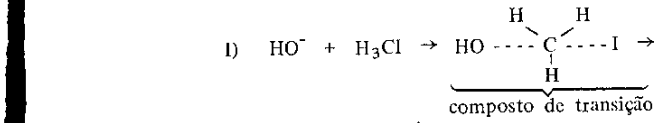
indica uma reação:

a) por radicais livres
b) de substituição eletrofílica
c) de eliminação iônica
d) de substituição nucleofílica
e) de fissão heterofílica

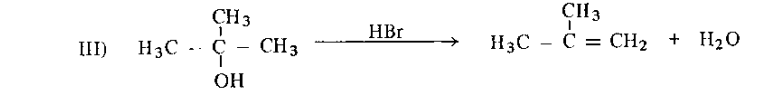
101. (Univ. Fed. – MG – 67) As etapas 1 até 5 representam a importante síntese do glicerol como um derivado petroquímico. Uma destas etapas se processa através de radical livre. Assinale-a.

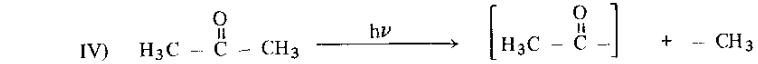
a) $CH_3CH = CH_2 \xrightarrow{Cl_2\ (400^\circ C)} ClCH_2CH = CH_2 + HCl$
b) $ClCH_2CH = CH_2 \xrightarrow{OH^-} HOCH_2CH = CH_2$
c) $HOCH_2CH = CH_2 \xrightarrow{HClO} HOCH_2CHOHCH_2Cl$
d) $HOCH_2CHOHCH_2Cl \xrightarrow{\text{cal sodada}} HOCH_2CHCH_2$ (epóxido)
e) $HOCH_2CHCH_2$ (epóxido) $\xrightarrow{H_2O} HOCH_2CHOHCH_2OH$

102. (Med. – Santa Casa – 69) Relacione as reações abaixo com os seus respectivos mecanismos:

I) $HO^- + H_3Cl \rightarrow$  composto de transição

II) $(H_3C)_4Pb \xrightarrow{\Delta Q} Pb + 4[\cdot CH_3]$

III) 

IV) 

Mecanismos:

1) velocidade da reação proporcional à concentração dos reagentes; processo de substituição nucleofílica
2) clivagem de pontes covalentes por energia térmica; reação com radicais livres de transição – pirólise
3) reação de catálise – ocorre regeneração do catalisador, existe redistribuição de elétrons
4) reação com radicais livres de transição – fotólise

a) I - 4; II - 2, III - 3; IV - 1
b) I - 2; II - 1; III - 3; IV - 4
c) I - 1; II - 2; III - 3; IV - 4
d) I - 3; II - 2; III - 4; IV - 1
e) nenhum dos casos acima

CAPÍTULO 5 – ALCANOS

103. (FFCLUSP – 67) O 2, 4 - dimetil - 3 - etilhexano é representado pela seguinte fórmula bruta:

a) $C_{10}H_{22}$ b) $C_{10}H_{18}$ c) $C_{19}H_{20}$ d) nenhuma delas

104. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) O processo de Wurtz permite obter alcanos com:

a) aumento de cadeia
b) diminuição de cadeia
c) mesmo número de átomos de carbono
d) todos eles
e) nenhum deles

105. (CESCEM 70) O(s) produto(s) da reação entre Na e $CH_3 - CH_2 - I$, em meio etéreo ($CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$) é (são):

a) $CH_3(CH_2)_2CH_3$ e NaI
b) $CH_3 - CH_2 - Na$ e NaI
c) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NaI$
d) $CH_2 = CH_2$, NaI e H_2
e) $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$ e NaI

106. (EE Mackenzie – 69) Uma mistura de iodo metano e iodo etano tratada com sódio fornece:

a) etano, butano e iodeto de sódio
b) propano e iodeto de sódio
c) metano, etano e iodeto de sódio
d) etano, propano, butano e iodeto de sódio
e) propano, butano e iodeto de sódio

107. (Biomédicas UFRJ 71) Qual dos hidrocarbonetos abaixo é obtido por destilação do acetato de sódio anidro em presença de cal sodada:

a) metano b) etano c) butano d) eteno e) nenhum deles

108. (Med. – Santos – 72) O método de Kolbe para preparação de alcanos consiste em:

a) eletrólise de soluções aquosas concentradas de sais orgânicos
b) tratamento de halogenetos orgânicos com sódio metálico
c) hidrogenação catalítica de hidrocarbonetos insaturados
d) fusão de uma mistura de sal orgânico com cal sodada
e) todas as afirmativas estão erradas

109. (Fac. Nac. Med. – 70) A eletrólise do acetato de sódio fornece:

a) propanona b) etanal c) metano d) etano e) etanol

110. (Med. – Taubaté – 73) A eletrólise de uma mistura de acetato de sódio e propanoato de sódio fornece:

a) etano, propano e butano
b) propano, butano e pentano
c) etano e propano
d) etano e butano
e) butano, hexano e pentano

111. (CICF RJ – 69) O composto de cuja eletrólise em solução aquosa resulta o dimetil - 2, 5 - hexano é:

a) octanóico
b) metil - 3 - butanoato de sódio
c) dimetil - 2, 2 - propanoato de potássio
d) dicloro - 2, 4 - butano
e) nenhuma das respostas anteriores

112. (Med. – Catanduva – 73) O processo de Sabatier-Sanderens para obtenção de alcanos se refere a:

a) redução de haletos, álcoois e ácidos com HI
b) fusão de sais de sódio de ácidos carboxílicos com cal sodada

c) hidrogenação catalítica de alifáticos insaturados
d) processo de oxidação branda, usando como reagente $KMnO_4$ diluído e a frio
e) nenhuma das respostas anteriores

113. (Fac. Nac. Med. – 70) A halogenação fotoquímica de um hidrocarboneto é tipicamente uma reação:

a) que envolve radicais livres
b) de adição
c) de substituição eletrofílica
d) endotérmica
e) reversível

114. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Os halogênios Br_2, Cl_2 e I_2 reagem com os alcanos:

a) igualmente
b) o cloro e o bromo são mais ativos
c) na ordem $Br_2 > Cl_2 > I_2$
d) na ordem $I_2 > Br_2 > Cl_2$
e) na ordem $Cl_2 > Br_2 > I_2$

115. (Med. – Taubaté – 73) A reatividade dos halogênios com alcanos diminui na seguinte ordem:

a) $Cl_2 > Br_2 > I_2$
b) $I_2 > Br_2 > Cl_2$
c) $Br_2 > Cl_2 > I_2$
d) não diminui, pois a reatividade é a mesma
e) não diminui nem aumenta, pois os alcanos não reagem com os halogênios

116. (Fac. Nac. Med. – 70) Pela halogenação de um alcano, qual a preferência de localização do halogênio:

a) carbono primário > secundário > terciário
b) carbono secundário > primário > terciario
c) carbono primário > terciário > secundário
d) carbono terciário > secundário > primário
e) carbono terciário > primário > secundário

117. (Med. Pouso Alegre 72) Fazendo-se a cloração de 2, 2, 4 - tri-metilpentano o número de isômeros monoclorados obtido é:

a) 2 b) 4 c) 7 d) 5 e) 6

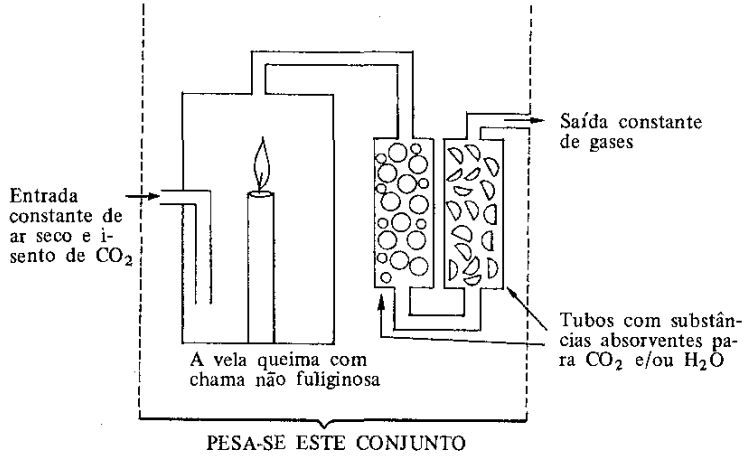
118. (EE Mauá 67) Na combustão de uma molécula-grama de um alcano:

a) o número de moles de CO_2 é igual ao número de moles de água menos um
b) o número de moles de CO_2 é maior que o número de moles de H_2O
c) o número de moles de CO_2 é igual ao número de moles de água

119. (ITA – 73) Quantos litros de ar, medidos a 157°C e 3,0 atm devem ser misturados a 1,0 litro de iso-octano gasoso (C_8H_{18}), medido nas mesmas condições, para que seja garantido um excesso de 100% além da quantidade teórica, do ar necessário à combustão completa do hidrocarboneto? Sabe-se que a composição volumétrica do ar é 20% O_2 e 80% N_2, e supõe-se que os gases sejam perfeitos.

a) 31,3 litros
b) 60,0 litros
c) 62,5 litros
d) 80,0 litros
e) 125 litros

(CESCEM – 70) As duas questões seguintes, referem-se à situação esquematizada abaixo. Uma vela queima numa câmara com tiragem forçada. Os gases da combustão passam por substâncias absorventes de CO_2 e/ou H_2O. Pesa-se antes e depois da combustão o conjunto esquematizado, isto é, a câmara de combustão com a vela e os tubos absorventes anexos.


Saída constante de gases
Entrada constante de ar seco e isento de CO_2
Tubos com substâncias absorventes para CO_2 e/ou H_2O
A vela queima com chama não fuliginosa
PESA-SE ESTE CONJUNTO

120. Caso a vela seja constituída de hidrocarbonetos (C_nH_m) e desprezando a contribuição do pavio e caso o absorvente reaja tanto com *todo* o CO_2, como com *todo* o H_2O, produzido em virtude da combustão, a *massa do conjunto assinalado irá*:

a) aumentar, qualquer que seja a relação n/m.
b) diminuir, qualquer que seja a relação n/m.
c) aumentar, somente se o valor da relação n/m for maior do que certo valor crítico.
d) aumentar, somente se o valor da relação n/m for menor do que certo valor crítico.
e) permanecerá constante, qualquer que seja o valor da relação n/m.

121. Continua sendo empregada uma vela de hidrocarbonetos (C_nH_m) e a contribuição do pavio é desprezada. O absorvente empregado agora absorve *todo* o H_2O produzido, mas, não absorve *nada* do CO_2 produzido. Neste caso o peso do conjunto assinalado irá permanecer constante, apesar do progresso da combustão, desde que a relação n/m satisfaça certo valor, a saber: n/m = 2/3. A constância da massa do conjunto, neste caso particular, se deve ao fato de que:

a) a parafina é menos densa do que a água formada.
b) o CO_2 é mais denso do que o ar.
c) a vela foi fabricada com um hidrocarboneto puro, pois somente desta forma a relação n/m é definida.
d) o peso molecular do CO_2 é maior do que o da água.
e) a massa do carbono que escapa do sistema é compensada pela massa do oxigênio que é retido pelo absorvente.

122. (CESCEM – 70) Um bico de Bunsen está consumindo 2,24 litros/minuto de *butano* (medido nas CNTP). Em virtude da reação de combustão, a velocidade de formação de *dióxido de carbono* será de:

a) 0,10 moles/minuto
b) 0,20 moles/minuto
c) 0,30 moles/minuto
d) 0,40 moles/minuto
e) 0,50 moles/minuto

123. (CICE – RJ – 69) Das considerações abaixo sobre propriedades dos alcanos:

1) os alcanos queimam em atmosfera de oxigênio formando dióxido de carbono e água, segundo a equação geral:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O$$

2) o etano reage com cloro a uma temperatura de 300°C aproximadamente, com a progressiva substituição do hidrogênio pelo halogênio dando como produto final C_2Cl_6
3) o metano pode ser nitrado, por reação com vapores de ácido nítrico à cerca de 300°C, formando-se nitro-metano segundo a reação:

$$CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{300°C} CH_3NO_2 + H_2O$$

4) ácido sulfúrico concentrado à temperatura ambiente, reage com alcanos dando ácidos sulfônicos
5) halogenetos de alquila reagem com sódio metálico em presença de éter seco, dando alcanos

São corretas as de números:

a) 1, 2, 3, 4
b) 1, 2, 3, 5
c) 1, 3, 4, 5
d) 1, 2, 3 4, 5
e) nenhuma das respostas anteriores

124. (Med. – Santa Casa – 65) À temperatura ambiente, propano, butano, pentano e hexano são, respectivamente:

a) líquido - líquido - gás - gás
b) gás - gás - líquido - líquido
c) gás - líquido - líquido - sólido
d) sólido - líquido - líquido - gás

125. (Med. – Santa Casa – 65) Nos hidrocarbonetos saturados de cadeia reta, à medida que aumenta o peso molecular, o ponto de ebulição:

a) varia irregularmente
b) não se latera
c) diminui
d) aumenta

126. (EE São Carlos – 66) O petróleo parafínico é aquele em que há predominância de:

a) alcanos
b) olefinas
c) hidrocarbonetos aromáticos
d) ciclanos

127. (PUC – SP – 70) A destilação fracionada do petróleo permite a obtenção de diversos produtos de grande utilização. Conforme a faixa de temperatura utilizada, esse processo fornece, além de uma fase gasosa, três outras fases conhecidas como de líquidos leves, médios, pesados, designados, aqui, por L, M, P, respectivamente. A gasolina e o querosene são encontrados, nesta destilação, nas fases:

a) L – L b) M – M c) L – P d) M – P e) L – M

128. (Med. – Santos – 72) O gás engarrafado de uso doméstico é uma mistura de:

a) CH_4 a C_2H_6
b) C_5H_{12} a C_7H_{16}
c) C_6H_4 a $C_{12}H_{26}$
d) $C_{12}H_{26}$ a $C_{15}H_{32}$
e) C_3H_8 a C_4H_{10}

129. (CESCEM – 70) O chamado éter de petróleo é constituído, *principalmente*, de:

a) éter etílico e óleos essenciais
b) éter etílico obtido da destilação do petróleo
c) pentanos e hexanos
d) hidrocarbonetos aromáticos
e) hidrocarbonetos não saturados

130. (EE Mackenzie – 69) Gasolina é mistura de:

a) benzeno e etano
b) hidrocarbonetos acetilênicos
c) carbohidratos
d) hidrocarbonetos
e) propano e butano

131. (CESCEM – 71) Os chamados óleos minerais:

a) são ésteres de ácidos graxos com álcoois superiores
b) são misturas de hidrocarbonetos alifáticos
c) são misturas de hidrocarbonetos aromáticos
d) diferem dos óleos vegetais apenas pelo grau de insaturação
e) diferem dos óleos vegetais apenas pelo número de átomos de carbono nas suas cadeias

132. (EPUSP – 66) Uma gasolina que apresenta "índice de octanos" igual a 70 tem resistência à compressão igual àquela oferecida por uma mistura de:

a) 70% de n-heptano e 30% de n-octano
b) 70% de n-octano e 30% de n-heptano
c) 70% de n-heptano e 30% de 2, 2, 4 - trimetil - pentano
d) 70% de 2, 2, 4 - trimetil - pentano e 30% de n-heptano

133. (EE Mackenzie – 73) Uma gasolina de índice de octanagem 80 apresenta:

a) 80% de iso-octano e 20% de n-heptano
b) 80% de n-heptano e 20% de iso-octano
c) 80% de n-heptano e 20% de octano
d) pode não apresentar nem heptano nem octano
e) 80% de octano e 20% de qualquer alcano cujo número de carbonos varia de 7 a 10

134. (Med. – Taubaté – 73) A adição de chumbo tetra-etila à gasolina tem como finalidade:

a) torná-la mais barata
b) diminuir sua inflamabilidade
c) saturar as duplas ligações dos compostos insaturados
d) evitar a pré-ignição
e) aumentar a octanagem

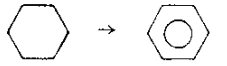
135. (PUC – SP – 72) Um processo importante nas refinarias de petróleo é o chamado CRACKING. Qual das equações abaixo é representativa desse processo?

a) $CH_3-CH(CH_3)-CH_3 + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$

b) $CH_3-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2$

c) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

d) $C_8H_{18} \rightarrow C_6H_{14} + C_2H_4$

e)  $+ \ 3\,H_2$

CAPÍTULO 6 – ALCENOS

136. (Med. – Pouso Alegre – 72) A nomenclatura correta para o composto abaixo é:

$$(CH_3)_3CCH = C(CH_3)_2$$

a) 2, 2, 4 - trimetil penteno - 3
b) 2, 4, 4 - trimetil penteno - 2
c) 2, 2, 4 - trimetil penteno - 2
d) 2, 4, 4 - trimetil penteno - 3
e) 2, 2, 4, 4 - tetrametil buteno - 2

137. (Eng. – OMEC – 68) Os radicais: $-CH_3$, $CH_3-\underset{|}{CH}-CH_3$, $CH_3-\underset{|}{CH}-CH_2-$, $CH_2=CH-$ chamam-se respectivamente:

a) metil, propil, metilisopropil, vinil
b) metil, isopropil, isobutil, vinil
c) metil, propileno, ter-butil, etil
d) metileno, isopropileno, sec-butil, etilideno
e) metil, isopropil, n-butil, etil

138. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) Que tipo de hibridação encontramos nos alquenos:

a) sp b) sp^2 c) sp^3 d) sp^4 e) nenhum deles

139. (Biomédicas - UFRJ – 71) No eteno:

a) os átomos de carbono e os 4 de hidrogênio estão no mesmo plano
b) os 2 átomos de carbono e 2 de hidrogênio estão em um plano e 2 de hidrogênio em outro
c) os 2 átomos de carbono estão em um plano, 2 de hidrogênio em um segundo, e 2 outros em um terceiro
d) os 2 átomos de carbono estão em um plano e os 4 de hidrogênio em outro
e) têm estrutura diferente

140. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Uma olefina pode ser preparada pela remoção de:

a) HX de um haleto de alquila
b) de 2X de 1,2 - 2,3 etc composto di-halogenado
c) de H_2O de álcoois
d) de R·H de hidrocarbonetos superiores
e) todas as quatro formas

141. (EE Mauá – 66) Os alcanos e alcenos dão, respectivamente, reações de:

a) polimerização e oxidação
b) substituição e adição
c) adição e oxidação

142. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) As reações de adição das olefinas são possíveis graças a existência de dois pares de elétrons que ocupam orbitais diferentes, denominados pelas letras gregas:

a) alfa e beta
b) sigma e pi
c) épsilon e gama
d) rô e delta
e) nenhuma delas

143. (Med. – Santa Casa – 66) A adição de cloro a alcenos produz:

a) cloro-alcenos
b) dicloretos gêminos
c) dicloretos vicinais
d) dicloretos isolados

144. (Univ. Fed. Fluminense – 70) Os hidrocarbonetos não saturados podem ser distinguidos dos saturados através da reação:

a) com a solução alcoólica de hidróxido de potássio formando alcoóxidos de potássio
b) com a água bromada, formando derivados dibromados
c) com o cloreto de benzeno sulfonila, formando os ésteres correspondentes
d) com o cloreto de 3,5 - dinitrobenzoila, formando os 3,5 - dinitrobenzoatos correspondentes
e) com o ácido acético glacial

145. (FEI – 68) Uma mistura de etano e etileno tem o volume de 672 ml nas condições normais, reage quantitativamente por adição com 3,2 g de bromo em solução. A quantidade em peso, de etileno na mistura é: (H = 1; C = 12; Br = 80)

a) 0,28 g b) 0,56 g c) 0,14 g d) nenhum desses valores

146. (PUC - SP - 72) A equação que representa corretamente a reação do propeno com o bromidreto é:

a) $CH_2 = CH - CH_3 + HBr \rightarrow CH_2Br - CH_2 - CH_3$
b) $CH_2 = CH - CH_3 + HBr \rightarrow CH_3 - CHBr - CH_3$
c) $CH_2 = CH - CH_3 + 2\,HBr \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + Br_2$
d) $CH_2 = CH - CH_3 + 2\,HBr \rightarrow CH_2Br - CHBr - CH_3 + H_2$
e) $CH_2 = CH - CH_3 + 2\,HBr \rightarrow CH_4 + Br_2CH - CH_3$

147. (CICE – RJ – 70) Na reação do HBr com o metil - 2 - propeno - 1, o principal produto formado é:

a) bromo - 2 - metil - 2 - propano
b) dibromo - 1, 2 - metilpropano
c) bromo - 1 - metil - 2 - propeno
d) bromo - 3 - metil - 2 - propeno
e) nenhuma das respostas acima

148. (CESCEM – 69) Fazendo-se reagir penteno-2 com brometo de hidrogênio, obteremos:

a) somente 2-bromopentano
b) somente 3-bromopentano
c) uma mistura aproximadamente equimolecular de 2-bromopentano e 3-bromopentano
d) penteno-2 não reage com HBr
e) 2, 3-dibromopentano

149. (EE Mackenzie – 73) Reagindo-se propeno com HBr e o produto formado com brometo de sec-butil magnésio obtém-se brometo de magnésio e:

a) n-heptano
b) 2, 3 - dimetil butano
c) 2, 3 - dimetil pentano
d) 2, 4 - dimetil pentano
e) 2 - metil hexano

150. (Fac. Odont. – UFRJ – 69) A ozonólise de metil - 2 - etil - 3 - penteno - 2 produz:

a) somente cetonas
b) cetona e aldeído
c) cetona, aldeído e álcool
d) aldeído e álcool
e) cetona, aldeído e ácido

151. (CESCEM – 70) Por hidrólise do produto da adição de ozone a 2 - metil - 2 - buteno, obtém-se:

a) somente $CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$
b) $\underset{H}{\overset{|}{HC}} = O$ e $CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_3$
c) $CH_3 - \underset{OH}{\overset{|}{CH}} - CH_3$ e $CH_3 - CH_2OH$
d) $CH_3 - \underset{CH_3}{\overset{|}{CH}} - \underset{H}{\overset{|}{C}} = O$ e $\underset{H}{\overset{|}{HC}} = O$
e) nenhuma das alternativas anteriores

152. (Med. – Taubaté – 73) Na ozonólise e posterior hidrólise de um mol de 2 - metil - 2 - penteno formam-se:

a) 1 mol de isopropanol e 1 mol de propanaldeído
b) 2 moles de acetona
c) 1 mol de acetona e 1 mol de álcool n-propílico
d) 2 moles de isopropanol
e) 1 mol de acetona e 1 mol de propanaldeído

153. (CESCEM – 71) A ozonização e posterior hidrólise, em presença de zinco, de um certo hidrocarboneto forneceu exclusivamente aldeído fórmico e 2-metilpropanal. O hidrocarboneto é:

a) 2 - metil - 2 - buteno
b) 3 - metil - 1 - buteno
c) 2 - metil - 1 - buteno
d) 1 - penteno
e) 2 - penteno

154. (CESCEM – 73) Hidrolisando-se o produto da ozonólise de um composto de fórmula molecular C_4H_8, observa-se a formação de um único produto orgânico. O composto em questão é:

a) buteno - 1
b) buteno - 2
c) 2 - metilpropeno
d) ciclobutano
e) metilciclopropano

155. (Med. – Santos – 72) Um alceno A por ozonólise produz metil - 2 - butanal e propanona, este alceno é:

a) dimetil - 2, 4 - hexeno - 2
b) trimetil - 2, 3, 4 - penteno - 2
c) propeno - 2
d) dimetil - 2, 3, 5 - penteno - 2
e) alcenos não dão ozonólise

156. (EE Mackenzie – 69) A ozonólise de um alceno forneceu água oxigenada e butanona. O alceno é:

a) 3 - metilhepteno - 3
b) 3, 4 - dimetilhexeno - 3
c) 2, 3 - dimetilhexeno - 2
d) 2, 4 - dimetilhexeno - 3
e) 3, 3 - dimetilhexeno - 1

157. (Med. – Pouso Alegre – 72) Queremos determinar a estrutura de um alqueno "X" de fórmula molecular C_8H_{16}. Para isto, fizemos a ozonólise do mesmo e obtivemos entre os compostos resultantes da reação, a "propanona". Das estruturas abaixo, a que corresponde ao alqueno "X" é:

a) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

b) $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

c) $CH_3 - CH = CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$

d) $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH = CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$

e) $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 - CH_3$

158. (PUC – SP – 71) A reação do 2 - metil - buteno - 2 com permanganato de potássio diluído em meio levemente alcalino produz:

a) acetona e ácido acético
b) apenas acetona
c) apenas ácido acético
d) 2 - metil - butanodiol - 2, 3
e) neste caso não há reação

159. (Med. – Itajubá – 72) Os produtos de oxidação a fundo com permanganato de potássio, do metil buteno, são respectivamente:

a) acetona e ácido acético
b) acetaldeído e ácido acético
c) acetona e CO_2
d) formaldeído e ácido acético
e) formaldeído e acetona

160. (CESCEM – 66) Qual dos hidrocarbonetos abaixo produz CO_2 e $(CH_3)_2CHCOOH$ na oxidação com permanganato de potássio aquoso:

a) 2 - metil - 2 - buteno
b) 3 - metil - 1 - buteno
c) 3 - metil - 2 - penteno
d) 4 - metil - 2 - penteno
e) 2, 3 - dimetil - 1 - penteno

161. (Med. – Itajubá – 73) Um alqueno por oxidação enérgica produz ácido acético e butanona. Este alqueno é:

a) buteno - 2
b) 3 - metil - penteno - 2
c) dimetil - buteno - 2
d) 4 - metil - penteno - 2
e) nenhuma das respostas

162. (Eng. – São José dos Campos – 72) Uma olefina após sofrer oxidação, produz ácido acético e ácido propionico. A fórmula estrutural desta olefina que tem densidade 35 em relação ao hidrogênio é:

a) $H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH_3$
b) $H_3C - CH = CH - CH_2 - CH_3$
c) $H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
d) nenhuma das respostas anteriores

163. (CICE – RJ – 70) Das afirmações abaixo:

1) a hidrogenação pode ser usada para medir o grau de insaturação de um hidrocarboneto, quando em presença de um catalisador (por exemplo, paládio, platina, níquel) e a poucas atmosferas de pressão.
2) os alcenos podem ser oxidados por uma solução de permanganato de potássio segundo a reação:

$$3\,CH_3CH = CH_2 + 2\,KMnO_4 + 4\,H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}} + 2KOH$$

3) os alcanos são substâncias essencialmente polares por serem formadas apenas por carbono e hidrogênio, com os hidrogênios sendo de uma maneira mais ou menos simétrica distribuídos em torno dos carbonos
4) os alcanos são solúveis em solventes não polares como o benzeno, tetracloreto de carbono e outros produtos do petróleo
5) entre os alcanos o ponto de ebulição aumenta regularmente com o aumento do peso molecular

Podemos concluir que:
a) só são verdadeiras as de números 2, 3, 4 e 5
b) todas são verdadeiras
c) somente as afirmações 1 e 5 são verdadeiras
d) só a afirmação 3 é falsa
e) nenhuma das respostas é satisfatória

164. (CESCEM – 73) A hidrogenação de qual ou de quais compostos abaixo formulados:

I) $H_2C = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}}} - CH_2 - CH_3$

II) $H_3C - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = \overset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 - CH_3$

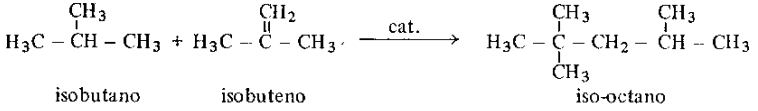
III) $H_3C - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}} = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 - CH_3$

IV) $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \diagdown C = \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}} - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}} \diagup \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

formaria hidrocarbonetos oticamente ativos?

a) somente I
b) somente I e II
c) somente I, II e III
d) somente IV
e) todos

165. (ITA – 73) O iso-octano é um excelente combustível para motores de combustão interna. Esse hidrocarboneto é obtido nas refinarias por um processo de alquilação catalítica:



isobutano isobuteno iso-octano

Assinale qual das afirmações abaixo é *FALSA*:

a) na reação acima estabeleceu-se uma ligação entre o carbono terciário do isobutano e o carbono primário da dupla ligação do isobuteno
b) um bom catalisador para a reação acima é também um bom catalisador para a reação inversa
c) o isobuteno pode ser obtido em laboratório pela desidratação tanto do 2 - metil - - 1 - propanol como do 2 metil - 2 - propanol
d) o isobuteno reage com HCl gasoso, formando-se 1 - cloro - 2 - metil - propano
e) nas mesmas condições de temperatura e pressão, o isobutano é 2,0 vezes mais pesado que o ar

CAPÍTULO 7 – ALCINOS

166. (Biomédicas – UFRJ – 71) Nos alquinos a hibridação dos orbitais de carbono é do tipo:

a) $sp^{4.12}$ b) sp^3 c) sp^2 d) sp e) de tipo diferente

167. (Med. – Itajubá – 73) O estado de hibridação do carbono no etino é do tipo:

a) sp^2 b) sp^3 c) sp d) s^2p e) nenhum desses

168. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Uma ligação tríplice entre dois átomos de carbono se compõe de:

a) 3 ligações sigma
b) 2 ligações sigma e 1 ligação pi
c) 1 ligação sigma e 2 ligações pi
d) 3 ligações sigma e 3 ligações pi
e) 3 ligações pi

169. (Eng. – São José dos Campos – 72) Para dois hidrocarbonetos, um alceno e um alcino, ambos com o mesmo número de átomos de carbono, o número de isômeros será:

a) maior para o alceno
b) maior para o alcino
c) igual para os dois
d) impossível prever

170. (Med. – Santa Casa – 65) A ação do cloro sobre o acetileno leva à formação de:

a) tetracloroetileno
b) tetracloroetano
c) hexacloroetano
d) não há reação

171. (Fac. Odont. – UFRJ – 69) A reação do ácido Bromídrico com o propino produz em maior quantidade:

a) 1, 2 - dibromopropano
b) 1, 1 - dibromopropano
c) 2, 2 - dibromopropano
d) 1, 2 - dibromopropeno
e) propano

172. (Med. – UFRJ – 69) A hidratação do etino conduz ao:

a) óxido de etileno
b) etanol
c) etanal
d) etanóico
e) etanoato de etila

173. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) A hidratação de alquino verdadeiro, com exceção do acetileno, conduz à formação de

a) álcool primário
b) álcool secundário
c) álcool terciário
d) aldeído
e) cetona

174. (PUC – SP – 70) Butino - 1, reagindo com solução aquosa diluída de H_2SO_4, em presença de cátions mercúricos, fornece:

a) butanal
b) butanona
c) butanol - 2
d) 1, 2 - butanodiol
e) ácido butanossulfônico

175. (Med. – Santa Casa – 66) Reage com sódio metálico o seguinte alcino:

a) metil-acetileno
b) dimetil-acetileno
c) dietil-acetileno
d) metil-etil-acetileno

176. (Fac. Nac. Med. – 70) Qual dos compostos abaixo reage com o nitrato de prata amoniacal para dar derivado de substituição:

a) butano b) buteno-1 c) buteno-2 d) butino-1 e) butino-2

177. (Med. – Pouso Alegre – 73) Para diferenciar o butino-1 do butino-2 o reagente usado é:

a) HIO_4
b) $AgNO_3 + NH_4OH$
c) H_2O
d) HBr
e) $FeCl_3$

178. (EE Mackenzie – 73) Um alcino tem fórmula C_6H_{10}. Sobre ele sabe-se que:
I) Não dá precipitação com Ag^+ aquoso.
II) Por oxidação enérgica dá mistura de ácidos sendo um deles de cadeia ramificada.
O alcino é:

a) 4 - metil pentino - 2
b) 4 - metil pentino - 1
c) 3 - metil pentino - 1
d) hexino - 1
e) hexino - 2

179. (PUC – SP – 71) "O acetileno, em condições ambientes, é um . . . . . , obtido facilmente por hidrólise do . . . . . , e cada vez mais empregado na fabricação de . . . . . ."

A melhor complementação dessa frase é:

a) líquido – carbureto – matérias plásticas
b) gás – etileno – gasolinas sintéticas
c) gás – carbureto – matérias plásticas
d) líquido – carbureto – gasolinas sintéticas
e) gás – etileno – matérias plásticas

180. (Fac. Odont. – UFRJ – 69) A massa de água necessária para transformar 1000 g de carboneto de cálcio é igual a: (H = 1; C = 12; O = 16; Ca = 40)

a) 56,25 g b) 175,7 g c) 562,5 g d) 112,5 g e) 138,5 g

181. (FEI – 68) Uma mistura de acetileno e metano, na proporção de 1 mol de cada um, sofre combustão completa teórica. Qual a proporção de CO_2 e H_2O que se formam, respectivamente:

a) 1 : 1 b) 2 : 1 c) 3 : 2

182. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Pela passagem, em tubo aquecido, de 3 H – C ≡ C – H obtém-se:

a) benzeno
b) hexeno
c) ciclohexeno
d) hexano
e) nenhum deles

CAPÍTULO 8 – ALCADIENOS

183. (Univ. Fed. Fluminense – 70) A fórmula $H_2C = CH - CH = CH_2$ corresponde:

a) um alqueno com duplas ligações acumuladas
b) um dieno conjugado
c) um alqueno com duplas ligações isoladas
d) um hidrocarboneto poliênico
e) nenhuma das respostas

184. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) Assinalar o nome mais correto, segundo a nomenclatura de Genebra, do seguinte composto:

$$CH_3 - CH_2 - \overset{|}{C}H_2$$
$$CH_3 - CH_2 - CH = C - CH = CH_2$$

a) 4 - hexadieno - 3, 5
b) 3, 5 - propil - hexadieno 4
c) 3 - propil - hexadieno - 1, 3
d) 3 - propil - hexadieno
e) 4 - propil - hexadieno - 1, 3

185. (Med. – UFRJ – 69) A adição de 1 mol de bromo ao metil-butadieno fornece em temperatura ambiente, predominantemente:

a) CH_2:C(CH_3) CHBr CH_2Br
b) CH_2Br CBr(CH_3) CH:CH_2
c) CH_2Br CH(CH_2Br) CH: CH_2
d) CH_2Br C(CH_3):CH CH_2Br
e) diferente

186. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Para que possa ocorrer a síntese de Diels-Alder temos que ter:

a) hidrocarboneto eritrênico + alcano
b) hidrocarboneto alênico + filodieno
c) hidrocarboneto eritrênico + aleno
d) hidrocarboneto eritrênico + filodieno
e) nenhum deles

187. (Med. – Santos – 71) A unidade monômera da borracha natural é:

a) 2 metil - 1, 3 - pentadieno
b) dimetil - 1, 3 - butadieno
c) 1, 3 - butadieno
d) 2 - metil - 1, 3 - pentadieno
e) 2 - metil - 1, 3 - butadieno

188. (CESCEM – 68) Borracha natural é um polímero de:

a) isopreno
b) butadieno
c) acetileno
d) ácido acrílico
e) 2, 3 - dimetilbutadieno

189. (EE São Carlos – 66) A borracha natural é um produto cuja fórmula molecular é:

a) $C_{12}H_{22}O_{11}$
b) $(C_5H_8)_n$
c) $C_6H_{12}O_6$
d) $(C_6H_{10}0_5)_n$

190. (Med. – Santos – 71) A ozonização da borracha natural, e subseqüente hidrólise, fornece como compostos principais:

a) somente cetonas
b) somente aldeídos
c) somente dicetonas
d) somente cetoaldeídos
e) somente dialdeídos

191. (ITA – 73) Cloropreno, um elastômero sintético, pode ser obtido industrialmente a partir do acetileno:

$$2\,HC \equiv CH \rightarrow HC \equiv C - \overset{H}{\overset{|}{C}} = CH_2 \rightarrow H_2C = \underset{Cl}{\overset{|}{C}} - \overset{H}{\overset{|}{C}} = CH_2 \rightarrow (- CH_2 - \underset{Cl}{\overset{|}{C}} = \overset{H}{\overset{|}{C}} - CH_2 -)_n$$

(I) (II) (III) (IV)

Qual das afirmações abaixo é *FALSA*?

a) o composto I é obtido pela reação de carbeto de cálcio com água
b) o composto II chama-se 1 - buten - 3 - ino ou vinil-acetileno
c) na molécula do composto II, os 4 átomos de carbono se encontram dispostos em linha reta
d) não existe composto, isômero de III, que apresente cadeia ramificada e duas duplas ligações
e) o composto III não apresenta isomeria cis-trans, mas o polímero IV pode apresentá-la

(EE Mackenzie – 73) As duas questões seguintes devem ser respondidas de acordo com as informações abaixo.
Um hidrocarboneto de fórmula C_nH_{2n-2} tem o seguinte comportamento:

I) 9,6 g do hidrocarboneto dão na combustão 30,8 g de CO_2.
II) O hidrocarboneto reage com cloro dando um dihaleto não vicinal insaturado.
III) Por oxidação ele fornece entre outros produtos gás carbônico e butanona.

192. A fórmula molecular do hidrocarboneto é:

a) C_4H_3 b) C_4H_8 c) C_6H_{10} d) C_7H_{12} e) C_8H_{14}

193. O composto é:

a) pentino-2
b) ciclopenteno
c) metil - 2 - ciclopenteno
d) metil - 3 - hexadieno - 1, 3
e) metil - 4 - hexadieno - 1, 3

CAPÍTULO 9 – CICLANOS

194. (Univ. Fed. Fluminense – 70) O ciclobutano pode ser obtido por reação de:

a) brometo de etila e sódio metálico
b) mistura de brometo de metila, brometo de n-propila e sódio metálico
c) iodeto de sec-butila, éter anidro e magnésio metálico
d) 1, 4 - dibromo butano e sódio metálico
e) cloreto de butila com sódio metálico

195. (Med. – Santos – 72) Consideremos os seguintes compostos: ciclopropano, ciclobutano e ciclopentano; podemos afirmar que:

a) o mais estável é o ciclobutano e o mais reativo é o ciclopropano
b) o mais estável é o ciclopropano e o mais reativo é o ciclobutano
c) o mais reativo é o ciclopropano e o mais estável é o ciclopentano
d) o mais reativo é o ciclopentano e o mais estável é o ciclopropano
e) não podemos distinguir qualquer diferença nestes termos entre os compostos dados

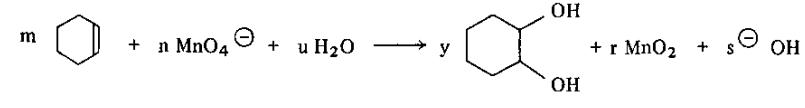
196. (PUC – SP – 71) A hidrogenação catalítica de um hidrocarboneto cicloparafínico poderá conduzir à ruptura do anel e conseqüente formação de um hidrocarboneto parafínico. A ruptura do anel é mais fácil no:

a) ciclopropano b) ciclobutano c) ciclopentano
d) ciclohexano e) a facilidade é igual nos quatro casos anteriores

197. (PUC – SP – 70) Um mol de um hidrocarboneto de fórmula C_5H_8 tem a capacidade de adicionar somente um mol de bromo ou um mol de água; reage com permanganato de potássio em meio ácido, formando somente um mol de ácido dicarboxílico. Este hidrocarboneto será:

a) pentino - 1
b) ciclopenteno
c) 1, 3 - pentadieno
d) 1, 4 - pentadieno
e) metil - 1, 3 - butadieno

198. (Med. – Santa Casa – 70) A equação balanceada para oxidação de ciclohexeno a 1, 2 - ciclohexanodiol com permanganato de potássio em H_2O *inicialmente* neutra é:



a) m = 3 ; n = 2 ; u = 4 ; y = 3 ; r = 2 ; s = 2
b) m = 2 ; n = 3 ; u = 4 ; y = 3 ; r = 2 ; s = 2
c) m = 3 ; n = 2 ; u = 3 ; y = 4 ; r = 2 ; s = 2
d) m = 3 ; n = 2 ; u = 4 ; y = 2 ; r = 2 ; s = 2
e) m = 3 ; n = 2 ; u = 2 ; y = 3 ; r = 2 ; s = 4

199. (Med. – Santos – 72) O reativo de Bayer serve para diferenciar na prática, alcenos dos ciclanos isômeros. Esta diferença consiste.

a) alcenos não descoram o reativo de Bayer
b) alcenos escurecem o reativo de Bayer
c) ciclanos descoram o reativo de Bayer
d) ciclanos não descoram o reativo de Bayer e os alcenos sim
e) ciclanos descoram o reativo de Bayer e os alcenos não

200. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) O ciclohexano, em que as valências do carbono guardam entre si um ângulo de 109°28', se apresenta em duas formas:

a) forma em cadeira e forma em canoa
b) forma em cadeira e forma em sofá
c) forma em barril e forma em pipa
d) forma axial e forma equatorial
e) nenhuma das formas acima

201. (Fac. Nac. Med. – 70) No ciclohexano:

a) a conformação cadeira predomina sobre a conformação bote por conter menos energia
b) a cadeira e o bote equivalem em energia
c) a cadeira predomina sobre o bote porque permite melhor arrumação das moléculas nos cristais
d) não há predomínio de uma forma sobre a outra
e) a conformação em cadeira predomina porque encerra maior número de ligações axiais

CAPÍTULO 10 – HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

202. (Fac. Nac. Med. – 70) No benzeno:

a) todos os átomos de C e de H são coplanares
b) os átomos de C são coplanares e assim os de H, porém estes ocupam plano diferente dos primeiros
c) os átomos de C são coplanares, 3 átomos de H se orientam para cima e 3 para baixo
d) os átomos de C não são coplanares e os de H são coplanares
e) nem os átomos de H nem os de C são coplanares

203. (Med. – Santa Casa – 70) A difração de raios X indica que todas as ligações C – C e C – H, bem como os ângulos H – C$\begin{matrix}\diagup C \\ \diagdown C\end{matrix}$ na molécula do benzeno são. . . . . .

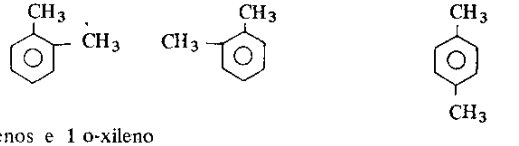
Portanto, a representação de . . . . . é incorreta e a de . . . . . , embora útil, não representa a verdadeira estrutura. Podemos compreender melhor a estrutura molecular desta substância por hibridização do tipo . . . . . .

a) iguais; Dewar; Kekulé; sp^3
b) diferentes; Dewar; Kekulé; sp^2
c) iguais; Dewar; Kekulé; sp^2
d) iguais; Kekulé; Dewar, sp
e) diferentes; Dewar; Kekulé; sp

204. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) A estabilidade do núcleo benzênico é devida, principalmente, a:

a) anel hexagonal
b) energia de ressonância
c) simetria molecular
d) todas elas
e) nenhuma delas

205. (EE São Carlos – 68) Dadas as seguintes fórmulas estruturais do xileno temos:



a) 2 p-xilenos e 1 o-xileno
b) 2 o-xilenos e 1 p-xileno
c) 2 m-xilenos e 1 p-xileno
d) 1 p-xileno, 1 m-xileno e 1 o-xileno
e) todos os xilenos das figuras são vicinais

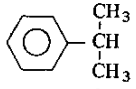
206. (Med. – Santa Casa – 73) Um hidrocarboneto *AROMÁTICO* de fórmula bruta C_9H_{12} poderá apresentar isômeros aromáticos em número de:

a) 3 b) 5 c) 6 d) 7 e) 8

207. (Med. – Santo Amaro – 71) O número de isômeros de posição do composto dibromo-nitrobenzeno é igual a:

a) 2 b) 3 c) 4 d) 5 e) 6

208. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) Qual o número máximo de derivados mono-halogenados da estrutura abaixo?



a) 5 b) 4 c) 3 d) 2
e) nenhum dos números apresentados

209. (Med. – GB – 66) O mesitileno ou trimetil-benzeno simétrico é:

a) 1, 2, 3 - trimetil-benzeno
b) 1, 2, 4 - trimetil-benzeno
c) 1, 3, 4 - trimetil-benzeno
d) 1, 3, 5 - trimetil-benzeno
e) 1, 4, 5 - trimetil-benzeno

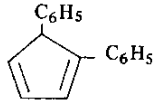
210. (Univ. Fed. – MG – 68) Assinale a estrutura correspondente ao 1, 4 - difenilpentadieno - 1, 3:

a) $C_6H_5 - CH = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{C}} - C_6H_5$

b) $C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{}{C}} = CH_2$

c) $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{}{C}} = CH_2$

d) $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{}{C}} - C_6H_5$

e) 

211. (Biomédicas – Univ. GB – 71) O radical trivalente do tolueno ($C_6H_5 - C \equiv$) é chamado de:

a) toluíla b) benzenila c) benzoíla d) ftalila e) naftila

212. (Med. – Gama Filho – GB – 70) Apresentam duas valências livres presas ao núcleo benzênico:

a) alcoilenos b) alcoílas c) alcoilidenos d) arilenos e) arilas

213. (Med. – Santos – 71) O assim chamado caráter aromático dos compostos orgânicos caracteriza-se por:

a) reações de adição
b) reações de substituição
c) reações de oxidação
d) reações de redução
e) reações de polimerização

214. (CESCEM – 67) A reação de bromo com benzeno para formar bromobenzeno é realizada sob a seguinte condição:

a) em presença de um álcool
b) em presença de um ácido de Lewis
c) somente em presença de cloreto de alumínio anidro
d) sem catalisador e à temperatura elevada
e) à temperatura elevada e em presença da luz

215. (PUC – SP – 70) Na reação de um mol de cloro com um mol de tolueno à temperatura ambiente, ao abrigo da luz e com catalisador, forma-se:

a) cloreto de benzila
b) o-clorotolueno e p-clorotolueno
c) m-clorotolueno
d) cloreto de benzilideno
e) ao abrigo da luz, não há reação

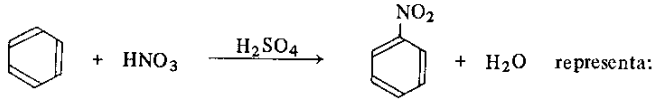
216. (Med. – Santa Casa – 70) O dibromobenzeno apresenta 3 isômeros: *Orto, Meta* e *Para*. Usando condições adequadas, que conduzam à introdução de apenas mais um átomo de bromo a cada uma destas substâncias teremos, conforme o dibromobenzeno empregado, a formação de 1, 2 ou 3 tribromobenzenos diversos.

	Orto	*Meta*	*Para*
a)	três	um	dois
b)	um	dois	três
c)	dois	um	três
d)	dois	três	um
e)	um	três	dois

217. (Med. – Santa Casa – 70) Partindo-se de uma mistura dos três isômeros dibromados da questão anterior, quantos tipos de derivados tribromados diferentes entre si serão obtidos?

a) um b) seis c) dois d) três e) cinco

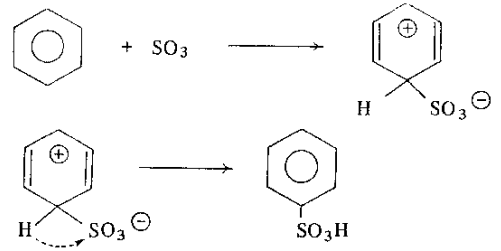
218. (Med. – Pouso Alegre – 72) A equação



representa:

a) uma substituição eletrofílica
b) uma adição eletrofílica
c) uma adição nucleofílica
d) uma substituição nucleofílica
e) uma reação de eliminação

219. (Med. – ABC – 69) A sulfonação do benzeno produz ácido benzeno-sulfônico, de acordo com as equações químicas:



Na fase I, o óxido de enxôfre (VI) e o benzeno funcionam, respectivamente, como:

a) ácido e base de Arrhenius
b) ácido e base de Brönsted
c) ácido e base de Lewis
d) base e ácido de Lewis
e) base e ácido de Brönsted

220. (Esc. Médica – RJ – 71) Na síntese de Friedel-Crafts temos:

a) formilação
b) nitração
c) acilação
d) halogenação
e) sulfonação

221. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) O transportador de elétrons usado na síntese de Friedel-Crafts é:

a) ferro
b) cloreto de zinco anidro
c) piridina
d) cloreto de antimônio anidro
e) cloreto de alumínio anidro

222. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) A reação de Friedel-Crafts é catalisada por ácidos de Lewis. Das substâncias $AlCl_3$ (I), $FeCl_3$ (II), BCl_3 (III) e PCl_3 (IV), as que podem funcionar como catalisadores na reação de Friedel-Crafts são:

a) I, II, III e IV
b) somente I, II e III
c) somente I e II
d) somente III e IV
e) somente I

223. (PUC – SP – 71) Fazendo-se reagir 1,290 gramas de cloreto de etila com benzeno em excesso, pelo método de Friedel-Crafts, e supondo um rendimento de 70,00% para a reação, a massa do produto orgânico formado será:

a) 2,120 g b) 3,028 g c) 1,484 g d) 0,148 g e) 0,212 g

224. (Med. – Santa Casa – 66) Para se transformar 0,5 mol de benzeno em ciclohexano são necessários em condições normais.

a) 11,2 litros de hidrogênio
b) 22,4 litros de hidrogênio
c) 33,6 litros de hidrogênio
d) 44,8 litros de hidrogênio

225. (Biomédicas – UFRJ – 71) Qual dos compostos abaixo que, oxidado, fornece ácido orto-ftálico:

a) ciclohexano b) ciclohexeno c) benzeno d) naftaleno
e) nenhum deles

226. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) O ácido benzóico pode ser preparado:

a) pela oxidação do tolueno
b) oxidação do álcool benzílico
c) hidrólise da benzonitrila
d) nenhum deles
e) todos eles

227. (Med. – Santos – 70) Um composto tem a fórmula molecular C_8H_{10}. Não descora a água de bromo em condições normais, é atacado pelos ácidos sulfúrico e nítrico e, por oxidação, forma o mesmo ácido dibásico obtenível por oxidação do naftaleno. Esse composto é:

a) meta-xileno
b) para-xileno
c) orto-xileno
d) etilbenzeno
e) 5 - etil - ciclo hexa - 1, 3 - dieno

228. (Univ. Campinas – SP – 67) Para-nitrotolueno ao ser oxidado em condições drásticas fornece:

a) ácido 1, 4 - benzenodicarboxílico
b) tolueno e ácido nítrico
c) nitrobenzeno e metano
d) ácido para-nitrobenzóico e água
e) nitrobenzeno e anidrido carbônico

229. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Os orientadores de primeira classe (= espécie), quando presentes em núcleos aromáticos, orientam a entrada de um segundo radical em:

a) somente orto
b) somente para
c) somente meta
d) orto e meta
e) orto e para

230. (Biomédicas – UFRJ – 71) Os orientadores de segunda classe (=espécie), quando presentes em núcleos aromáticos, orientam a entrada de um segundo radical em:

a) somente orto
b) somente para
c) somente meta
d) orto e para
e) para e meta

231. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) Sabe-se que os substituintes do anel aromático capazes de lhe ceder elétrons orientam a entrada de um novo substituinte para as posições *orto-para*. Dados os substituintes abaixo, assinale a alternativa que contenha somente orientadores *orto-para*:

$-CH_3$	$-NH_2$	$-NO_2$	$-OH$	$-COCH_3$	$-OCH_3$
(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)

a) II, III, IV, VI
b) II, III, IV
c) I, II, IV, VI
d) III, IV, V
e) nenhuma das alternativas está correta

232. (Med. – Pouso Alegre – 73) Entre os vários grupos abaixo, indicar qual contém somente orientadores orto-para:

a) NO_2 , –OH, –CHO, $CONH_2$, $-N(CH_3)_2$
b) $-NH_2$, $-NHCH_3$, Br, $-C_2H_5$, $-O-CH_3$
c) –OH, $-SO_3H$, –COOH, –CN, SH
d) $-N^{\oplus}(CH_3)_3$, –Cl, $-COOCH_3$, $-COCH_3$, $-O-COCH_3$
e) $-NH-COCH_3$, $-C_6H_5$, $-COOC_2H_5$, NO_2 , $-CH_3$

233. (Med. – Pouso Alegre – 72) Dentre os grupos abaixo, o que contém somente orientadores meta é:

a) NO_2 , Cl, Br
b) SO_3H, NO_2 , COOH
c) CHO, NH_2 , CH_3
d) CH_3 , Cl, OCH_3
e) NHCHO, OH, CN

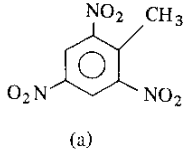
234. (Univ. Fed. – MG – 68) Os deativadores do núcleo aromático tais como NO_2, –COOH e SO_3H orientam a substituição em *meta* porque:

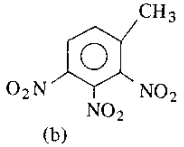
a) tornam as posições *meta* negativas, susceptíveis a ataque eletrofílico
b) tornam as posições *orto* e *para* negativas, refratárias a ataque eletrofílico
c) tornam as posições *orto* e *para* positivas, refratárias a ataque eletrofílico
d) exercem forte efeito indutivo sobre as posições *meta*
e) tornam as posições *meta* positivas, susceptíveis a ataque eletrofílico.

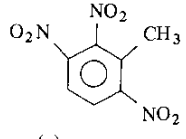
235. (CESCEM – 68) Na reação do ácido nítrico concentrado com nitrobenzeno observa-se que:

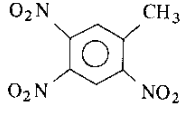
a) forma-se somente o-dinitrobenzeno
b) forma-se somente p-dinitrobenzeno
c) forma-se predominantemente m-dinitrobenzeno
d) forma-se uma mistura de o-dinitrobenzeno e p-dinitrobenzeno
e) formam-se o-, m- e p-dinitrobenzeno nas mesmas proporções

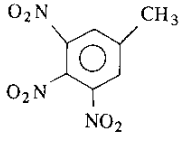
236. (CESCEM – 72) A trinitração do tolueno, considerando as regras usuais de substituição aromática, forma, preferencialmente, o seguinte composto:


(a)


(b)


(c)

(d)


(e)


237. (Med. – Santa Casa – 70) O 1, 4 - dimetilbenzeno e etilbenzeno são isômeros e podem ser distinguidos experimentalmente por mononitração direta no anel. Pode-se dizer corretamente que:

a) o 1, 4 - dimetilbenzeno origina dois derivados mononitrados e o etilbenzeno três, sendo um em pequena concentração
b) o 1, 4 - dimetilbenzeno origina um derivado mononitrado e o etilbenzeno dois, somente
c) o 1, 4 - dimetilbenzeno origina um derivado mononitrado e o etilbenzeno três, sendo um em pequena concentração
d) o 1, 4 - dimetilbenzeno origina três derivados mononitrados e o etilbenzeno três, sendo um em pequena concentração
e) nenhuma das alternativas anteriores está certa.

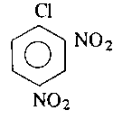
238. (Med. – Taubaté – 73) Na mononitração do ácido benzenossulfônico obtém-se predominantemente:

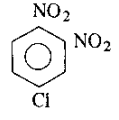
a) ácido 2-nitrobenzenossulfônico
b) ácido 3-nitrobenzenossulfônico
c) ácido 4-nitrobenzenossulfônico
d) uma mistura equimolecular dos ácidos 2-nitro e 4-nitrobenzenossulfônico
e) uma mistura equimolecular dos ácidos 2-nitro, 3-nitro e 4-nitrobenzenossulfônico

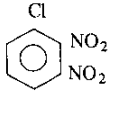
239. (CESCEM – 69) Na monocloração do 1–hidroxi - 2 - nitrobenzeno observa-se a formação:

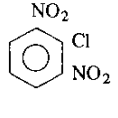
a) predominantemente de 1 - hidroxi - 2 - nitro - 4 - clorobenzeno
b) predominantemente de 1 - hidroxi - 2 - nitro - 6 - clorobenzeno
c) de uma mistura de 1 - hidroxi - 2 - nitro - 4 - clorobenzeno e 1 - hidroxi - 2 - nitro - 6 - clorobenzeno
d) predominantemente de 1 - hidroxi - 2 - nitro - 3 - clorobenzeno
e) de uma mistura de 1 - hidroxi - 2 - nitro - 3 - clorobenzeno e 1 - hidroxi - 2 - nitro - 5 - clorobenzeno

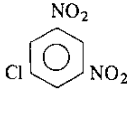
(CESCEM – 71) *Questões 240 e 241. Para respondê-las utilize as alternativas abaixo:*


(a)


(b)


(c)


(d)


(e)

240. Pela cloração do benzeno, seguida de uma nitração e outra nitração obtém-se preponderantemente qual dos compostos acima?

241. Pela nitração do benzeno, seguida de outra nitração e posteriormente de uma cloração, obtém-se preponderantemente qual dos compostos acima?

242. (CESCEM – 73) A monocloração do 1 - cloro - 2 - nitrobenzeno, considerando as regras usuais de substituição aromática, forma, provavelmente,

a) somente 1, 3 - dicloro - 2 - nitrobenzeno
b) somente 1, 5 - dicloro - 2 - nitrobenzeno
c) somente 1, 6 - dicloro - 2 - nitrobenzeno
d) uma mistura de 1, 3 - dicloro - 2 - nitrobenzeno e 1, 5 - dicloro - 2 - nitrobenzeno
e) uma mistura de 1, 4 - dicloro - 2 - nitrobenzeno e 1, 6 - dicloro - 2 - nitrobenzeno

243. (Med. Santa Casa 65) Por destilação seca da hulha, o produto que se obtém em maior quantidade (em peso) é:

a) piche b) alcatrão c) óleos pesados d) coque

244. (Med. – Santa Casa – 65) O gás de iluminação (gás de rua) contém, principalmente:

a) metano, propano e butano
b) hidrogênio, monóxido de carbono e metano
c) monóxido de carbono, vapor de água e argônio
d) acetileno, etano e amônia

245. (FFCLUSP – 67) Do alcatrão de hulha obtém-se:

a) grafite c) coque
b) compostos aromáticos d) nenhum dos produtos citados

246. (PUC – SP – 71) "A hulha é uma variedade de carvão, de origem . . . . . , que por destilação seca produz . . . . . em maior quantidade, além do . . . . . que é de grande importância para a indústria química orgânica."

A melhor complementação dessa frase é:

a) animal – carvão coque – alcatrão
b) vegetal – carvão coque – alcatrão
c) vegetal – alcatrão – carvão coque
d) vegetal – carvão coque – amoníaco
e) animal – carvão coque – gás de iluminação

CAPÍTULO 11 – ÁLCOOIS

247. (EE São Carlos – 68) Utilizando a nomenclatura de Kolbe podemos dizer que o composto $CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH-CH_3$ é o:

a) 1, 1, 2 - trimetil - 2 - butanol d) metil - etil - isopropil - carbinol
b) 2, 3 - dimetil - 3 - pentanol e) nenhum dos nomes anteriores
c) metil - etil - propil - carbinol

248. (Med. – Taubaté – 73) O metil - isopropil - carbinol, seguindo as regras de nomenclatura da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), é chamado:

a) 2, 2 - dimetil - propanol d) 3 - pentanol
b) 2 - metil - 2 - butanol e) 3 - metil - 1 - butanol
c) 3 - metil - 2 - butanol

249. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) Os nomes seguintes correspondem a diversos álcoois: 2 - butanol (I), 2 - metil - 2 - propanol (II), etanol (III), álcool isopropílico (IV). Que alternativa contém a afirmativa correta referente a esses álcoois?

a) são todos álcoois primários d) I e III são álcoois primários
b) são todos álcoois secundários e) I e IV são álcoois secundários
c) I, II e IV são álcoois terciários

250. (Fac. Ciencias Médicas – GB – 68) O número de álcoois isômeros de fórmula $C_5H_{11}OH$ é:

a) 7 b) 8 c) 6 d) 9 e) 10

251. (Univ. Fed. Fluminense – 70) A obtenção do álcool fenil etílico pode ser efetuada, mediante a reação:

a) $H_3C-COOC_6H_5 + HOH$ d) $H_3C-COOCH_3 + C_6H_6$
b) $C_6H_5-CH_3CHO + HOH$ e) $C_6H_6 + CH_3COOH$
c) $H_3C-CO-C_6H_5 + H_2$

252. (Med. – GB – 66) O epóxi-etano reage com o iodeto de metil-magnésio dando produto que se hidrolisa para:

a) álcool primário d) glicol bi-primário
b) álcool secundário e) glicol bi-secundário
c) álcool terciário

253. (Med. UFRJ – 69) O 3 - metilpentanol - 3 pode ser obtido reagindo:

a) butanona + brometo de etilmagnésio
b) butanal + brometo de etilmagnésio
c) propanona + brometo de propilmagnésio
d) propanal + brometo de isopropilmagnésio
e) nenhum deles

254. (Med. – Itajubá – 73) Qual dos compostos abaixo dá, com reagente de Grignard, um álcool secundário?

(I) CH_3-CHO (II) CH_2-CH_2 (epóxi-etano) (III) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (IV) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R$

a) somente I d) somente IV
b) somente II e) nenhuma das respostas
c) somente III

255. (Med. – Santa Casa – 68) A série homóloga de álcoois saturados primários apresenta ponto de ebulição (PE) muito superior aos hidrocarbonetos saturados correspondentes, como a tabela exemplifica:

SUBSTÂNCIA	*PESO MOLECUALR*	*PE (°C)*
metanol	32	64,7
etanol	46	78,4
metano	16	-161,5
etano	30	-88,4

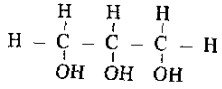
A *melhor* explicação para esse fato é:

a) os álcoois possuem P.M. superior ao dos hidrocarbonetos correspondentes
b) as moléculas dos álcoois possuem forças de atração inexistentes entre as de hidrocarbonetos
c) os álcoois são mais solúveis na água do que os hidrocarbonetos
d) entre as moléculas dos hidrocarbonetos existe uma força intensa de repulsão, inexistente entre os álcoois
e) as alternativas *c* e *d* estão corretas

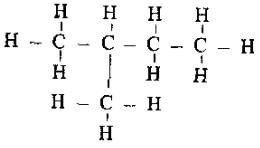
256. (Med. – Taubaté – 73) O ponto de ebulição do n-butanol é maior que o do pentano, do éter etílico e do butiraldeído, porque o *álcool:*

a) tem maior momento dipolar
b) é um líquido associado
c) tem menor peso molecular
d) é mais solúvel em água
e) apresenta uma propriedade aqui não citada

257. (Med. – ABC – 73) O composto (I)



é um líquido de *maior* ponto de ebulição do que o composto (II)



Isso pode ser explicado porque (I) possui:

a) vários agrupamentos hidroxila
b) cadeia carbônica menos ramificada
c) cadeia carbônica menor
d) maior variedade de tipos de átomos
e) fórmula mínima mais complexa

258. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Na desidratação dos álcoois, o hidrogênio que vai formar água sai do carbono menos rico em hidrogênio, diz a regra de:

a) Saytzeff b) Karasch c) Thiele d) Hund e) Oppenauer

259. (CESCEM – 67) A facilidade com que os álcoois primários (AP), secundários (AS) e terciários (AT) são desidratados para formar alquenos é representada pela seguinte seqüência:

a) AP > AS > AT
b) AP < AS < AT
c) AP = AS > AT
d) AP > AS = AT
e) AP < AS > AT

260. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) Qual dos pentanóis abaixo é mais facilmente transformado em penteno correspondente por eliminação de 1 *molécula de água*:

a) pentanol - 1 b) pentanol - 2 c) pentanol - 3
d) 3 - metil - butanol - 1 e) 2 - metil - butanol - 2

261. (Med. – Pouso Alegre – 73) Assinale a ordem crescente de facilidade de desidratação dos álcoois abaixo:

(I) (II) (III)

a) III, I, II b) III, II, I c) II, I, III
d) II, III, I e) I, II, III

262. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Nas reações de substituição da hidroxila de um álcool, a preferência de reatividade é:

a) primário > secundário > terciário
b) terciário > secundário > primário
c) *os primários não sofrem reações de substituição da hidroxila*
d) todos têm a mesma reatividade
e) somente os primários reagem

263. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Quando um álcool reage com o sódio para formar alcoóxidos de sódio, a preferência para a reação é:

a) primário > secundário > terciário
b) terciário > secundário > primário
c) somente os terciarios reagem
d) somente os primários reagem
e) a reação só se processa em condições especiais, não havendo, assim, preferência para reação

264. (Med. – UFRJ – 69) Assinale a frase correta:

a) um álcool é composto neutro, não podendo formar derivado sódico
b) o derivado sódico de um álcool é obtido reagindo o mesmo com hidróxido de sódio
c) um álcool é suficientemente básico para receber um próton quando em presença de um ácido mineral forte
d) um álcool é ácido suficientemente forte para decompor um carbonato
e) *a acidez dos álcoois corresponde à dos fenóis*

265. (PUC – SP – 72) 1,8 gramas de um álcool, de massa molecular 90, reagem com sódio metálico, produzindo 448 ml de gás hidrogênio, nas condições normais de pressão e temperatura. O número de oxidrilas (OH) existentes no álcool em questão é:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

266. (Biomédicas – UFRJ – 71) Qual dos álcoois abaixo reage com ácido clorídrico concentrado, mesmo na ausência de cloreto de zinco anidro, dando precipitado:

a) butanol - 1 b) butanol - 2 c) isopropanol
d) metil - 2 - propanol - 2 e) nenhum deles

267. (CESCEM – 66) Um álcool de fórmula bruta $C_5H_{12}O$ fornece por oxidação completa um ácido carboxílico com atividade ótica. O álcool em questão deve ser:

a) 2 - metilbutanol
b) 2 - metil - 2 - butanol
c) 3 - metilbutanol
d) 2, 2 - dimetilpropanol
e) nenhum dos álcoois assinalados

268. (Fac. Ciencias Médicas – GB – 70) Um álcool de fórmula $C_5H_{11}OH$ por oxidação dá uma cetona. Quando ele é desidratado e o alceno resultante é oxidado, forma-se uma mistura de uma cetona e de um ácido. Qual é a estrutura do álcool?

a) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$
b) $(CH_3)_2COH \cdot CH_2 \cdot CH_3$
c) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$
d) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$
e) $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_3$

269. (Med. – Santos – 71) Um composto orgânico de fórmula $C_6H_{10}O_5$ tratado com excesso de anidrido acético fornece outro de fórmula $C_{12}H_{16}O_8$. O composto original apresenta o seguinte número de hidroxilas alcoólicas:

a) 2 b) 3 c) 4 d) 5 e) 6

270. (Fac. Odont. – UFRJ – 69) O processo industrial mais empregado no Brasil para a fabricação do etanol é:

a) fermentação do melaço
b) fermentação do amido
c) fermentação da celulose
d) hidratação do etileno
e) destilação da madeira

271. (ITA – 68) Em alguns países o álcool etílico (etanol) é obtido industrialmente pela:

a) destilação seca da madeira
b) reação de formaldeído (metanal) com brometo de metil-magnésio, seguida de hidrólise
c) reação de acetato de etila com água, seguida de destilação
d) reação de etileno (eteno) com ácido sulfúrico concentrado, resultando hidrogenosulfato de etila, e reação deste com água
e) hidrogenação catalítica de acetona

272. (Med. – Santa Casa – 68) O álcool etílico normalmente encontrado no comércio contém 5% de água, porque:

a) a adição de água é recomendada para diminuir o perigo de combustão expontânea do álcool
b) o álcool a 95% é melhor desinfetante que o álcool puro
c) não se consegue obter o álcool puro por destilação simples
d) todas as alternativas acima estão corretas
e) nenhuma das alternativas acima está correta

273. (Med. – Santa Casa – 66) Álcool desnaturado é:

a) álcool 100% puro
b) álcool obtido da destilação seca de madeira
c) álcool obtido pela fermentação alcoolítica de açúcares
d) álcool impurificado para obter redução de impostos

274. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) A fermentação alcoólica de 360 g de glicose, considerando-se um rendimento de 100%, produz:

a) 92 g de etanol e 44,8 litros de CO_2 em CNTP
b) 92 g de etanol e 89,6 litros de CO_2 em CNTP
c) 184 g de etanol a 89,6 litros de CO_2 em CNTP
d) 184 g de etanol e 44,8 litros de CO_2 em CNTP
e) nenhum dos valores acima

275. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) A hidratação do óxido de etileno, em presença de ácido sulfúrico diluído, fornece:

a) etanodiol
b) etanolal
c) etanal
d) etanóico
e) etanodióico

276. (Biomédicas – UFRJ – 71) Qual dos compostos abaixo é oxidado pelo ácido periódico (Reação de Malaprade), com rutura da cadeia carbonada.

a) 1, 2 - hexanodiol
b) 1, 3 - hexanodiol
c) 1, 4 - hexanodiol
d) 2, 5 - hexanodiol
e) 2, 4 hexanodiol

277. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Um diol tratado pelo ácido periodico em presença de água deu formação a quantidades equimoleculares de etanal e propanal. Este diol é:

a) 1, 2 - pentanodiol
b) 2 - metil - 1, 2 - butanodiol
c) 2, 3 - hexanodiol
d) 2, 3 - pentanodiol
e) nenhum deles

278. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) Aquecendo-se a 200° uma mistura de propanotriol e sulfato ácido de potássio, obtém-se:

a) propenal
b) propedieno
c) ciclopropano
d) hexa-hexol
e) glicose

279. (FEI – 68) A glicerina (glicerol) é empregada:

a) na preparação da dinamite e resinas vinílicas, e como humectante do tabaco
b) na preparaçao do trinitrato de glicerila e resinas gliptálicas e na manufatura de cosméticos
c) na preparação da "nitroglicerina" e resinas alquídicas e como óleo secativo
d) na preparação de cosméticos, na fabricação de explosivos e como óleo secativo.

CAPÍTULO 12 – FENÓIS

280. (PUC – SP – 71) Considere a série de reações, que indicamos abaixo, de um modo abreviado e incompleto:

benzeno + ácido sulfúrico (conc.) $\longrightarrow$ A
A + hidróxido de sódio (sol. aquosa) $\longrightarrow$ B
B + hidróxido de sódio $\xrightarrow{\text{fusão}}$ C
C + ácido clorídrico (diluído) $\longrightarrow$ D

Sendo A, B, C e D os produtos orgânicos principais das reações, concluímos que:

	A	B	C	D
a)	ácido benzeno-sulfônico	fenolato de sódio	fenolato de sódio	fenol
b)	ácido benzeno-sulfônico	benzeno-sulfonato de sódio	fenolato de sódio	fenol
c)	ácido benzeno-sulfônico	benzeno-sulfonato de sódio	fenolato de sódio	clorobenzeno
d)	difenil-sulfona	benzeno-sulfonato de sódio	fenolato de sódio	fenol
e)	sulfato de fenila	sulfato duplo de fenila e sódio	sulfato duplo de fenila e sódio	sulfato de fenila

281. (Univ. Fed. Fluminense – 70) O p-cresol pode ser preparado através da reação:

a) $H_3C - C_6H_4 - SO_3H + NaOH \xrightarrow{\text{fusão}}$

b) $H_3C - C_7H_6SO_2Cl + HOH \longrightarrow$

c) $H_3C - (CH_2)_7COCl + NaOH \longrightarrow$

d) $H_3C - COOC_3H_7 + HOH \xrightarrow{HCl}$

e) por nenhuma das reações apresentadas

282. (EE Mackenzie – 69) Adicionando-se HCl ao fenol:

a) não há reação
b) forma-se o cloreto correspondente
c) forma-se clorobenzeno e água
d) forma-se uma cloridrina
e) o fenol polimeriza

283. (Biomédicas – UFRJ – 71) Os fenóis e os enóis se assemelham por terem caráter:

a) neutro b) anfótero c) alcalino fraco
d) alcalino forte e) ácido

284. (Med. – Marília – SP – 69) A reatividade do fenol, em relação ao benzeno, nas reações de substituição por um radical com carga positiva é:

a) maior, devido ao aumento de peso molecular que facilita os choques das moléculas na reação
b) menor, devido ao aumento de peso molecular, que dificulta os choques das moléculas na reação
c) maior, devido ao aumento da densidade eletrônica nas posições orto e para, pela conjugação com um par de elétrons não participante do oxigênio
d) maior, devido ao aumento da densidade eletrônica nas posições meta e para, pela conjugação com o par de elétrons não participante do oxigênio
e) não há variação de reatividade nas reações acima citadas

285. (Esc. Médica – RJ – 71) O fenol comum por nitração total produz:

a) fenolftaleína b) ácido pícrico c) picrato de amônio
d) ácido salicílico e) tri - bromo - fenol

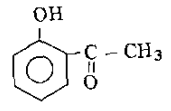
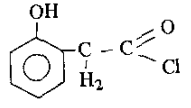
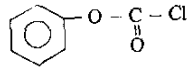
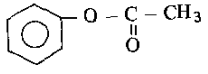
286. (Med. – Santa Casa – 70) O 2, 4, 6 - trinitrofenol é também chamado ácido pícrico. A influência dos grupos nitro:

a) aumentar a densidade eletrônica do núcleo aromático
b) diminuir a densidade eletrônica do núcleo aromático
c) inalterar a densidade eletrônica do núcleo aromático
d) aumentar a densidade eletrônica do carbono que sustenta o grupo hidroxila
e) tornar a base 2, 4, 6 - trinitrofenóxido mais forte

287. (Biomédicas – UFRJ – 71) Pela reação de Kolbe, o fenol comum reage com anidrido carbônico, a 125°, para dar:

a) ácido benzóico
b) ácido salicílico
c) benzofenona
d) formiato de fenila
e) ácido formilsalicílico

288. (CESCEM – 65) Reagindo-se cloreto de acetila com fenol formar-se-á:

a) 
b) 
c) 
d) 
e) ambos não reagem

289. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) O fenol forma complexos corados com:

a) cloreto de alumínio d) cloreto de cobalto
b) cloreto de níquel e) nenhum deles
c) cloreto férrico

290. (EE São Carlos – 68) Os fenóis são empregados como reveladores em fotografia devido ao:

a) baixo ponto de fusão
b) caráter oxidante
c) caráter redutor
d) seu elevado coeficiente de solubilidade
e) nenhuma das respostas anteriores

291. (Med. – Santa Casa – 68) Qual das afirmativas abaixo *não* está correta em relação ao fenol (H = 1; C = 12; O = 16):

a) peso molecular igual a 94
b) pode ser considerado como ácido fraco
c) apresenta reações típicas dos álcoois, como a formação de éter e éster
d) foi amplamente usado como desinfetante e germicida
e) a introdução de radical NO_2 em posição *para* diminui de várias centenas de vezes a ionização do grupamento hidroxila

CAPÍTULO 13 – ÉTERES

292. (ITA - 70) Ácido sulfúrico não é reagente conveniente para preparar metano-oxi-etano puro, a partir do metanol e etanol, porque:

a) é muito oxidante
b) produz também outros éteres
c) é fortemente desidratante
d) produz também acetato de etila
e) produz também metil - etil - cetona

293. (Med. e Cirurgia - RJ 69) Para se obter etoxietano pela síntese de Williamson, devemos reagir:

a) etóxido de sódio + etilamina
b) etóxido de sódio + etanoamida
c) etóxido de sódio + monocloroetano
d) etanol + monocloroetano
e) etanoato de sódio + monocloroetano

294. (Med. - Santa Casa 66) A reação de 116 g de fenolato de sódio com excesso de brometo de metila produzirá no máximo: (H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23)

a) 54 g de anisol
b) 68 g de anisol
c) 94 g de anisol
d) 108 g de anisol

295. (Biomédicas UFRJ - 71) Reagimos haleto de alquila com óxido de prata seco, obtendo-se:

a) álcool b) aldeído c) cetona d) éster e) éter

296. (Biomédicas - UFRJ - 71) O metano-oxi-metano é obtido fazendo-se reagir iodeto de metila com:

a) metano
b) metanol
c) metóxido de prata
d) metanoato de sódio
e) metanal

297. (Med. – Santos – 70) Assinale a afirmativa correta:

a) O éter etílico é um solvente não polar e, portanto, com baixa constante dielétrica.
b) O éter etílico é um solvente não polar e com alta constante dielétrica.
c) O éter etílico é um excelente solvente para os sais.
d) O éter etílico é polar pois se dissolve na água.
e) O éter etílico é um bom substituto para a água como solvente

298. (CESCEM - 66) Éter etílico é uma base porque:

a) não reage com hidróxido de sódio
b) tem um sabor peculiar
c) possui um par de elétrons não compartilhado, disponível para reagir
d) ioniza-se para formar um íon carbônio
e) torna azul o papel vermelho de tornassol

299. (Fac. Nac. Med. – 70) Os éteres são cindidos por ação de ácidos. Qual a ordem de reatividade dos ácidos:

a) HCl > HBr > HI
b) HCl > HI > HBr
c) HBr > HI > HCl
d) HBr > HCl > HI
e) HI > HBr > HCl

300. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Toma-se um frasco com éter comum e adiciona-se uma certa quantidade de sulfato ferroso em pó. Assinale, entre as proposições abaixo, a mais correta:

a) O sulfato ferroso reage com o éter dando desprendimento gasoso.
b) Após algum tempo, o éter será reduzido e o sal ferroso será oxidado à férrico.
c) O sulfato ferroso solubilizar-se-á, pois é um dos poucos sais minerais solúveis em solventes orgânicos.
d) O sal ferroso, dentro de algum tempo, poderá ser oxidado à férrico, devido à presença de peróxidos no éter.
e) Duas das respostas acima estão corretas.

CAPÍTULO 14 – ALDEÍDOS E CETONAS

301. (Med. – GB - 66) A 2-pentanona é isômera de:

a) 2 - metil - butanóico
b) 2, 2 - dimetil - butanal
c) 3 - metil - 2 - butanona
d) 2 - metil - propanal
e) 2 - metil - 2 - butanona

302. (CICE – RJ – 70) Na hidrólise do dicloro - 2, 2 - butano o produto estável resultante é:

a) butanodiol - 2, 2 b) buteno - 2 c) butanona
d) monocloro - 2 - buteno - 1 e) nenhuma das respostas anteriores

303. (Med. – Santa Casa – 70) A acetona pode ser preparada de 1-propanol pelas etapas:

$$\text{1-propanol} \xrightarrow{\text{i}} \text{propeno} \xrightarrow{\text{ii}} \text{2-propanol} \xrightarrow{\text{iii}} \text{acetona}$$

Os reagentes convenientes usados nas transformações i, ii, iii podem ser, respectivamente:

a) H_2SO_4 ; HCl; $KMnO_4$
b) HCl; H_2SO_4 ; $KMnO_4$
c) H_2SO_4 ; H_2SO_4 ; $KMnO_4$
d) $KMnO_4$; H_2SO_4 ; CrO_3
e) $KMnO_4$; HCl; H_2SO_4

304. (Biomédicas - UFRJ – 71) O benzeno reagindo com anidrido acético, em presença de cloreto de alumínio anidro, fornece:

a) acetato de fenila
b) acetofenona
c) ácido fenilacético
d) anidrido ftálico
e) nestas condições não reagem

305. (Med. e Cirurgia - RJ - 69) Pode-se sintetizar a acetofenona fazendo reagir o benzeno, em presença de cloreto de alumínio anidro, com:

a) aldeído acético
b) ácido acético
c) cloreto de acetila
d) acetato de fenila
e) cloreto de propionila

306. (CESCEM – 71) Pela reação do brometo de etil-magnésio com um composto A e posterior hidrólise, obteve-se 2 - metil - 3 - pentanona. O composto A é:

a) cianeto de n-propila
b) butirato de etila
c) propionato de etila
d) aldeído propiônico
e) cianeto de isopropila

307. (Univ. Fed. Fluminense – 69) Os aldeídos reagem com o ácido cianídrico dando:

a) oximas
b) purina
c) pirimidina
d) ácido barbitúrico
e) cianidrinas

308. (Biomédicas – UFRJ – 71) Um composto A, reage com HCN dando B, que por hidrólise, dá ácido lático. O composto A será:

a) 1 - bromopropano
b) 1, 2 - dibromopropano
c) 2 - propanol
d) etanal
e) 2 - propanal

309. (Med. – Itajubá – 72) Qual é o composto que em reação com equivalente de $NaHSO_3$, nas mesmas condições, apresenta maior rendimento?

a) acetofenona
b) benzaldeído
c) acetona
d) acetaldeído
e) benzofenona

310. (Biomédicas – UFRJ – 71) Os aldeídos reagem com hidroxilamina fornecendo:

a) hidrazonas
b) oximas
c) azidas
d) hidrazidas
e) osazonas

311. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) A reação seguinte pode ser classificada como:

$$CH_3COCH_3 + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3 - N = C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

a) adição eletrofílica
b) substituição nucleofílica bimolecular
c) substituição eletrofílica
d) adição nucleofílica
e) adição nucleofílica seguida de eliminação

312. (Biomédicas – UFRJ – 71) Reagindo propanona com cloreto de etilmagnésio, teremos:

a) 2 metil - 2-butanol
b) 2 metil - 1-butanol
c) 2 pentanol
d) butanal
e) 2-pentanona

313. (CESCEM – 65) Reagindo-se um composto X com iodeto de metil-magnésio, obtém-se um álcool aromático que pode ser desdobrado em isômeros ópticos e não pode ser oxidado sem quebra de cadeia. Dos compostos relacionados abaixo, o único que pode ser X é:

a) benzoato de etila
b) benzaldeído
c) difenilcetona
d) metilfenilcetona
e) etilfenilcetona

314. (CESCEM – 71) Um composto de fórmula molecular $C_5H_{10}O$, quando tratado com iodo e hidróxido de sódio, dá uma reação positiva de iodofórmio. O composto deve ser:

a) 3 - metilbutanal
b) 3 - metilciclobutanol
c) pentanal
d) 3 - metil - 2 - butanona
e) 3 - pentanona

315. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) Assinalar o item no qual todas as substâncias relacionadas dão o teste do iodofórmio positivo:

a) $CH_3 - CO - CH_3$; pentanol - 2; $CH_3 - CH_2OH$; formaldeído
b) acetona; pentanol-2; $CH_3 - CH_2OH$; ácido acético; $(CH_3)_2 - CH - CO - CH_3$
c) pentanol-2; butano; álcool etílico; formaldeído; acetaldeído
d) acetona; álcool etílico; $(CH_3)_2 - CH - CO - CH_3$; $CH_3 - COH$; pentanol-2
e) pentanol-3; acetona; álcool etílico ; $(CH_3)_2 - CH - CO - CH_3$; acetaldeído

316. (Med. – Pouso Alegre – 73) Para diferenciar as duas cetonas:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad \text{e} \quad CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$$

o reagente usado é:

a) HIO_4
b) $FeCl_3$
c) $NaOH + I_2$
d) solução diluída de $KMnO_4$
e) $ZnCl_2 + HCl$

317. (Med. – Santa Casa – 70) Acetais são estáveis em meio alcalino, porém, hidrolizam facilmente em meio ácido aquoso. A hidrólise do acetal abaixo, nestas condições, leva à formação de A e 2B sendo A e B, respectivamente:

$$R - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OR'}{|}}{C}} - OR' \xrightleftharpoons{H^+/H_2O} A + 2B$$

a) A = cetona; B = álcool
b) A = aldeído; B = álcool
c) A = ácido; B = álcool
d) A = álcool; B = cetona
e) A = álcool; B = acetona

318. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Indique a expressão correta:

a) todos os aldeídos dão condensação de tipo aldólico
b) para que um aldeído dê condensação do tipo aldólico, é necessário que tenha mais de 3 carbonos
c) para que um aldeído dê condensação do tipo aldólico, é necessário que tenha um hidrogênio em posição alfa
d) somente o acetaldeído dá condensação do tipo aldólico
e) não são os aldeídos que dão a condensação de tipo aldólico e sim os glicóis

319. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) Indique o aldeído que tratado com base não dá condensação aldólica.

a) $(CH_3)_3C - CH_2 \cdot CHO$
b) $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$
c) $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$
d) $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHO$
e) $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$

320. (EE São Carlos – 68) Um composto de fórmula $C_6H_{12}O$ apresenta isomeria ótica. Quando reduzido por hidrogênio este composto se transforma em álcool secundário. Qual dos nomes abaixo representa o composto:

a) 2 - hexanona
b) 3 - metil - pentanona
c) dimetil - butanona
d) hexanal
e) 2 - metil - 3 - pentanona

321. (PUC – SP – 72) Podemos distinguir um aldeído de uma cetona, mais facilmente, por meio de:

a) redução ou reação com composto de Grignard
b) reação com hidroxilamina ou reação com fenil-hidrazina
c) reagente de Tollens ou reagente de Fehling
d) reaçao com cianidreto ou reação com bissulfito de sódio
e) reação com amoníaco ou reação com pentacloreto de fósforo

322. (Med. – Santa Casa – 73) Quais das reações abaixo representa *MAIS CORRETAMENTE* a reação entre um aldeído e a solução amoniacal de nitrato de prata?

a) $R-C(=O)-H + 2\,Ag(NH_3)_2OH \rightarrow R-C(=O)-OH + 2\,Ag^0 + 4\,NH_3 + H_2O$

b) $R-C(=O)-H + 2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,OH^- \rightarrow R-C(=O)-OH + 2Ag^0 + 4NH_3 + H_2O$

c) $R-C(=O)-H + 2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- \rightarrow R-C(=O)-O]^- + 2Ag^0 + NH_4^+ + 3NH_3 + H_2O$

d) $R-C(=O)-H + 2Ag(NH_3)_2OH \rightarrow R-C(=O)-O]^- + 2Ag^0 + NH_4^+ + 3NH_3 + H_2O$

e) $R-C(=O)-H + 2Ag(NH_3)_2OH \rightarrow R-C(=O)-O]Ag + Ag^0 + NH_4^+ + 3NH_3 + H_2O$

323. (Esc. Médica – RJ – 71) Empregado no licor de Fehling como estabilizador dos íons cúpricos:

a) glioxal
b) ácido tartárico
c) ácido crotônico
d) tartarato ácido de potássio
e) tartarato duplo de sódio e potássio

324. (Med. – Taubaté – 73) Tratando-se uma cetona com $KMnO_4$ em meio ácido, houve formação de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico. A cetona é:

a) dietilcetona
b) dipropilcetona
c) metilbutilcetona
d) etilpropilcetona
e) etilbutilcetona

325. (Biomédicas – UFRJ – 71) O pentacloreto de fósforo transforma o aldeído propiônico em:

a) cloreto de propionila
b) aldeído alfa beta dicloropropiônico
c) aldeído alfa alfa beta beta tetracloropropiônico
d) 1, 1 - dicloropropano
e) propanoperclorado

326. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) As cetonas dão, com o reativo de Schiff,

a) cor vermelha
b) precipitado preto
c) não reagem
d) álcool secundário
e) explodem

327. (Biomédicas – UFRJ – 71) Qual dos compostos abaixo dá reação de Schiff positiva:

a) propanol
b) propanal
c) propanona
d) propanóico
e) metano-oxi-etano

(CESCEM – 68) As duas questões a seguir se relacionam com a seguinte informação: Um composto *A* reage com bromo, somente em presença de ferro, dando um composto *B*, que com magnésio metálico fornece um composto *C*. O composto *C* reage com acetaldeído fornecendo, após adição de água, um composto *D*, o qual com sódio metálico desprende hidrogênio.

328. O composto *A* é:

a) benzeno
b) etileno
c) metano
d) acetileno
e) butadieno

329. O composto *D* é:

a) metilacetileno
b) acetona
c) álcool isopropílico
d) metilfenilcarbinol
e) dimetilacetileno

330. (Med. – UFRJ – 69) A substância A de fórmula $C_5H_{12}O$ origina por oxidação $C_5H_{10}O$ que dá reação halofórmica e que reage com a fenilhidrazina. A substância primitiva desidrata-se pela ação do H_2SO_4 formando hidrocarboneto C_5H_{10} que, oxidado, dá origem à acetona. A substância A é:

a) metil - 3 - butanol - 1
b) metil - 3 - butanol - 2
c) metil - 2 - butanol - 2
d) metil - 2 - butanol - 1
e) pentanol - 2

331. (Fac. Nac. Med. – 70) Um composto *A* dá reação de Schiff positiva e reage com o bromo a frio, dando precipitado amarelo. *A* tratado com permanganato, dá como produto único o ácido oxálico. O composto *A* será:

a) buten - 2 - diol
b) buten - 2 - al
c) propen - 2 - al
d) buten - 2 - dial
e) oxalaldeído

332. (Univ. Fed. Fluminense – 70) Das reações abaixo apresentadas, qual delas poderia ser utilizada para a identificação de uma metil-cetona:

a) $H_3CCOCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni}$
b) $H_5C_2COCH_3 + PCl_5 \longrightarrow$
c) $H_5C_2COCH_3 + NaOH + I_2 \longrightarrow$
d) $H_3CCOCH_3 + HgZn/HCl \longrightarrow$
e) $H_3CCOCH_3 + O_2 \longrightarrow$

333. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Da reação entre formol e amoníaco obtém-se:

a) metilamina
b) dimetilamina
c) trimetilamina
d) hexametilenotetramina
e) trimetilenotetramina

334. (Med. – Santa Casa – 70) A transformação do álcool etílico em acetaldeído é uma . . . . . A reação deve ser realizada destilando-se o aldeído que se forma porque o . . . . . pode ser obtido do acetaldeído, no mesmo meio de reação. O álcool etílico tem ponto de ebulição . . . . . do que o acetaldeído devido a presença de pontes de hidrogênio . . . . . .

a) oxidação, ácido acético, maior, intermoleculares
b) oxidação, álcool etílico, menor, intermoleculares
c) redução, ácido acético, maior, intramoleculares
d) redução, álcool etílico, menor, intermoleculares
e) oxidação, ácido acético, menor, intramoleculares

335. (CESCEM – 67) Em cada uma das afirmações abaixo temos, sucessivamente, uma referência a um método de obtenção da acetona e duas sobre as suas propriedades. Assinalar qual delas é inteiramente correta:

a) por pirólise do sal de cálcio de ácido butírico; é inflamável e miscível com água
b) por oxidação catalítica do isopropanol; dissolve o cloreto de sódio e não é inflamável
c) a partir do acetileno; forma uma osazona e por hidrogenação catalítica forma o n-propanol
d) por pirólise do ácido propiônico; não é miscível com água e reduz o reativo de Tollens
e) por pirólise do etanoato de cálcio; dissolve bem os vernizes e reage com iôdo em meio alcalino.

336. (Biomédicas – UFRJ – 71) Qual das substâncias abaixo dá a reação de Cannizzaro:

a) propanol
b) propanal
c) propanona
d) benzaldeído
e) todos eles

CAPÍTULO 15 – ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

337. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Pelo sistema de nomenclatura formulado pela IUC (International Union of Chemestry) o carbono 1 de um mono-ácido saturado é o:

a) CH_3 terminal
b) designado carbono alfa
c) do grupo carboxila
d) o ligado a uma ramificação
e) qualquer deles

338. (Med. – UFRJ – 69) Partindo-se do n-pentanol, foram realizadas as seguintes operações: 1 – Refluxo sobre PCl_5, 2 – Destilação, 3 – Reação com magnésio em solução etérea (éter etílico), 4 – adição de gelo seco (fonte de CO_2). O produto obtido foi:

a) pentanóico
b) pentanoato de etila
c) pentanona
d) hexanóico
e) butanóico

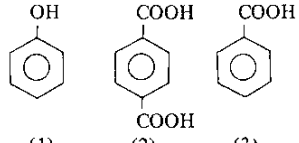
339. (PUC – SP – 70) Um composto A tem por fórmula molecular C_4H_9Cl. Ao ser tratado com KCN, fornece um composto B. Na hidrólise de B obtém-se um ácido carboxílico C, que não pode ser clorado na posição alfa. O ácido carboxílico C será:

a) butanóico
b) pentanóico
c) alfa-clorobutanóico
d) alfa-dimetilpropanóico
e) beta-metilbutanóico

340. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) O ponto de fusão elevado do etanóico em relação a outros ácidos da série, ao lado de outras particularidades, explica-se pela formação de dímeros, através de:

a) ponte de H
b) troca de elétrons
c) partilhação de elétrons
d) hibridação
e) reação de adição

341. (Univ. Fed. – MG – 67) Qual dos ítens indica corretamente a ordem decrescente de de acidez das estruturas:



(1) (2) (3) CH_3COOH (4) $HOOC - COOH$ (5)

a) $5 > 4 > 3 > 2 > 1$
b) $2 > 5 > 4 > 3 > 1$
c) $5 > 2 > 3 > 4 > 1$
d) $5 > 4 > 2 > 3 > 1$
e) $2 > 3 > 1 > 5 > 4$

342. (Fac. Nac. Med. – 70) O processo mais simples e eficiente para transformação do ácido benzóico em seu anidrido, consiste em:

a) refluxar com anidrido acético
b) refluxar com cloreto de cálcio anidro
c) aquecer em cápsula de porcelana para eliminação de água
d) desidratação pelo ácido sulfúrico concentrado
e) reação do sal sódico com o halogeneto de alquila

343. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Se submetermos uma mistura de etano, etanol, acetaldeído e ácido acético à oxidação prolongada pelo permanganato de potássio, devemos obter, no final da reação:

a) etano, acetaldeído e ácido acético
b) ácido acético
c) etanol, acetaldeído e ácido acético
d) etano e ácido acético
e) nenhuma das respostas anteriores

344. (Med. – Santa Casa – 66) Os ácidos carboxílicos sob a ação de pentóxido de fósforo, transformam-se em:

a) haletos de acila
b) ésteres de ácidos carboxílicos
c) anidridos de ácidos carboxílicos
d) sais de ácidos carboxílicos

345. (Med. e Cirurgia RJ – 69) O ácido acético, sob a ação de cloreto de tionila, transforma-se em:

a) ácido monocloracético
b) ácido dicloracético
c) ácido tricloracético
d) aldeído acético
e) cloreto de acetila

346. (Biomédicas UFRJ – 71) O ácido propiônico reagindo com diazometano produz:

a) propanoazometano
b) propionilazida
c) N - metilpropionamida
d) propionato de metila
e) metilpropilamina

347. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) Os beta-ceto-ácidos têm analogia de comportamento com as beta-dicetonas: decompõem-se com perda de CO_2 pelo calor e, assim, o ácido beta-ceto-butírico (ou ácido diacético) dá origem a:

a) propanona
b) ácido malônico
c) ácido succínico
d) ácido lático
e) nenhum deles

348. (FFCLUSP 67) O ácido acético é um ingrediente importante existente no:

a) leite azedo
b) manteiga rançosa
c) refrigerantes
d) vinagre

349. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Os ácidos graxos saturados têm, como fórmula geral:

a) $C_nH_{2n}O_2$
b) $C_nH_{2n-1}O_2$
c) $C_nH_{2n-2}O_4$
d) $C_nH_{2n-3}O_2$
e) nenhuma delas

350. (Med. Itajubá – 69) O ácido lático:

a) tem as propriedades somente dos ácidos, como indica seu nome
b) tem as propriedades das bases
c) tem propriedades químicas dos álcoois e dos ácidos
d) não apresenta a reação de esterificação
e) reagindo com uma base fornece a chamada "latida"

351. (Med. Santa Casa 68) A fórmula geral dos ácidos dicarboxílicos é $HOOC(CH_2)_XCOOH$, quando x = 0 temos o ácido oxálico, e assim por diante. Qual será o valor de x nos ácidos que, quando aquecidos, perdem água e formam anidridos cíclicos?

a) 0 e 1 b) 1 e 2 c) 2 e 3 d) 3 e 4 e) 4 e 5

352. (Med. e Cirurgia – RJ 69) O ácido oxálico, quando aquecido fortemente, transforma-se em:

a) anidrido carbônico e água
b) anidrido carbonoso e água
c) ácido fórmico + anidrido carbônico
d) ácido fórmico + anidrido carbonoso
e) anidrido oxálico + água

353. (Univ. Fed. Fluminense 70) Na obtenção do anidrido ftálico podemos lançar mão dos reagentes:

a) anidrido acético e naftaleno
b) anidrido acético e ftalimida potássica
c) anidrido arsenioso e bi ftalato de potássio
d) oxidação do o-xileno com pentóxido de vanádio
e) benzeno + ácido sulfúrico

354. (Biomédicas Univ. GB – 71) Um dos medicamentos que obtiveram maior sucesso na moderna terapêutica foi, sem dúvida, a aspirina que é a mesma coisa que:

a) o ácido tiossalicílico
b) o ácido acetil-salicílico
c) a acetanilida
d) o ácido para-amino-benzóico
e) nenhuma das substâncias citadas

CAPÍTULO 16 – DERIVADOS DOS ÁCIDOS

355. (Med. Taubaté – 73) Cloretos de ácidos, anidridos, amidas e ésteres contêm todos na molécula o grupo:

a) carboxila b) acila c) hidroxila d) alcoxi e) alila

(Med. – ABC – 69) As duas questões abaixo relacionam-se com a reação entre o ácido acético e o álcool etílico.

356. Em sua opinião:

a) no acetato de etila resultante houve uma ligação entre a base acetato e o íon etil do álcool
b) o OH da água resultante é proveniente do ácido
c) o OH da água resultante é proveniente do álcool
d) o acetato de etila resultante é essencialmente iônico
e) nenhuma das afirmativas acima foi comprovada

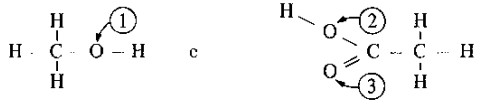
357. Adicionando-se ao sistema álcool etílico-ácido acético um pouco de ácido sulfúrico concentrado, a velocidade da reação aumenta porque:

a) aumenta a constante de equilíbrio da reação, aumentando assim sua extensão
b) um dos prótons do ácido sulfúrico liga-se à molécula do ácido acético, baixando a energia de ativação da fase controladora da velocidade da reação
c) um dos prótons do ácido sulfúrico liga-se à molécula do álcool etílico, diminuindo a energia de ativação da fase controladora da velocidade da reação
d) os dois prótons do ácido sulfúrico ligam-se a uma molécula de ácido acético e a uma molecula de álcool etílico, respectivamente, formando um composto intermediário
e) a molécula do ácido sulfúrico, sendo tetraédrica, choca-se com muita intensidade com as moléculas do ácido acético e com as do álcool etílico, sendo esses choques eficazes

358. (Med. - Santa Casa – 70) Complete a frase: "Quando a mistura contendo um álcool e um ácido carboxílico é aquecida, em presença de um ácido mineral como catalisador, ocorre uma reação de desidratação . . . . . formando-se um. . . . . Esta reação envolve o estabelecimento de um equilíbrio sendo a reação inversa uma . . . . . O ponto exato de equilíbrio atingido depende das estruturas do ácido e do álcool e a reação de desidratação referida acima pode, todavia, ser completa, desde que se use excesso de . . . . . .

a) intermolecular; éter; hidratação; água
b) intramolecular; éster; hidrólise; álcool
c) intramolecular; éter; hidratação; água
d) intermolecular; éster; hidrólise; água
e) intermolecular; éster; hidrólise; álcool

359. (Med. - Santa Casa - 73) Ao se realizar uma reação entre as substâncias:



e

obteve-se um éster e água. Verificou-se que as moléculas de água continham átomos de oxigênio radioativo (isótopo ^{18}O). Com base nessa informação pode-se prever que o isótopo ^{18}O estava presente *SOMENTE* no ou nos:

a) oxigênio (1)
b) oxigênio (2)
c) oxigênio (3)
d) oxigênios (1) e (2)
e) oxigênios (1) e (3)

360. (Med. - Taubaté – 72) Nas seguintes reações de esterificação:

A) acido acético + n-butanol $\xrightarrow{H_2SO_4}$ acetato de n-butila + água
B) ácido acético + sec-butanol $\xrightarrow{H_2SO_4}$ acetato de sec-butila + água
C) ácido acético + terc-butanol $\xrightarrow{H_2SO_4}$ acetato de terc-butila + água

A ordem de facilidade das mesmas será:

a) A > B > C
b) B > C > A
c) B > A > C
d) A > C > B
e) C > B > A

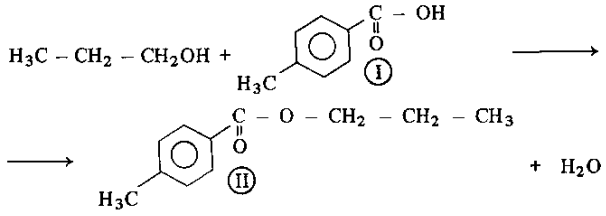
361. (ITA – 71) Na preparação em laboratório do acetato de etila a partir de álcool etílico e ácido acético, usa-se uma solução de carbonato de sódio:

a) para catalisar a esterificação
b) para impedir a saponinfinição
c) para dissolver o acetato de etila formado
d) para remover o excesso de ácido do acetato de etila formado
e) para minimizar a ocorrência de reações paralelas indesejáveis

362. (Biomédicas – UFRJ - 71) Qual dos ácidos abaixo formaria éster com anidrido acético:

a) ácido acetilacético
b) ácido oxaloacético
c) ácido pirúvico
d) ácido lático
e) ácido malônico

(ITA – 71) As três questões seguintes, referem-se à seguinte reação:



363. A reação em pauta é uma reação de:

a) hidrólise
b) adição
c) saponificação
d) hidratação
e) esterificação

364. O reagente I chama-se:

a) ácido orto-toluico
b) álcool benzílico
c) ácido salicílico
d) anidrido para-toluico
e) ácido 4 - metil - benzóico

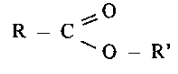
365. Assinale qual das afirmações abaixo, relativas ao produto II, é *FALSA*:

a) ele é um homólogo do benzoato de metila
b) ele tem fórmula molecular $C_{11}H_{14}O_2$
c) ele é um isômero do ácido 2 - fenil - pentanóico
d) ele é oticamente ativo
e) ele é isômero da 1 - hidroxi - 2 - fenil - pentanona - 3

366. (Univ. Fed. Fluminense – 70) O cloreto de 3, 5 - dinitrobenzoíla, reage com o n-butanol, formando:

a) ácido 4 - butil - 3, 5 - dinitrobenzóico
b) butanoato de 3, 5 - dinitrobenzoíla
c) 3, 5 - dinitrobenzoato de butila
d) cloreto de 3, 5 - diamino - benzoíla
e) benzeno + propano

367. (Med. – Santa Casa – 70) Do ponto de vista teórico, a hidrólise aquosa dos ésteres poderia processar-se através de uma cisão alquila-oxigênio como por uma cisão acila-oxigênio.



Constata-se que os ésteres, em sua maioria, quando submetidos a tal reação em água enriquecida pelo isótopo ^{18}O produzem ácidos ricos em ^{18}O. Tendo em conta que nem o ácido, nem o álcool, depois de formados permutam oxigênio com a água enriquecida em ^{18}O, pode-se concluir que, na sua maioria, os ésteres sofrem uma cisão.

a) alquila – oxigênio
b) acima – oxigênio
c) alquila – oxigênio seguida de acila – oxigênio
d) acila – oxigênio seguida de alquila – oxigênio
e) *b* e *d* podem ocorrer

368. (ITA – 68) Pela ação de hidróxido de sódio sobre o composto $H_3C - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O - CH_2 - CH_3$ formam-se:

a) ácido butanóico e álcool metílico
b) butanoato de sódio e álcool etílico
c) butanoato de sódio e etilato de sódio
d) butanal e etanal
e) álcool butílico e acetato de sódio

369. (PUC – SP – 70) Aquecendo-se 2,64 g de um certo éster com 50 ml de solução aquosa 1,0 normal de NaOH, consegue-se obter hidrólise completa desse composto. Estando em excesso hidróxido de sódio, foram necessários 20 ml de solução 1,0 normal de HCl para completa neutralização. O éster hidrolisado é: (H = 1; C = 12; O = 16)

a) formiato de propila
b) acetato de propila
c) propanoato de etila
d) formiato de metila
e) formiato de etila

370. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) Um éster reagindo com halogeneto de alquil-magnésio produz:

a) álcool primário
b) álcool secundário
c) álcool terciário
d) aldeído
e) cetona

371. (Med. – Pouso Alegre – 72) Os ésteres reagem com o reagente de Grignard dando um produto que, após hidrólise, fornece:

a) álcool primário
b) álcool secundário
c) álcool terciário
d) aldeído
e) ácido carboxílico

372. (Biomédicas – UFRJ – 71) A reação:

ACETATO DE VINILA + PROPIONATO DE METILA → ACETATO DE METILA + PROPIONATO DE VINILA é chamada de:

a) transposição
b) isomerização
c) alcoólise
d) epimerização
e) trans-esterificação

373. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) A transformação de ácido acético em anidrido acético exige sua transformação prévia em:

a) ácido acetoacético
b) acetato de etila
c) cloreto de acetila
d) ácido cloroacético
e) cloroacetato de etila

374. (Med. – GB – 66) O cloreto de acetila tratado com água dá:

a) ácido acético
b) etanol
c) anidrido acético
d) acetaldeído
e) esta reação é impossível

375. (Med. – GB – 66) O ácido malônico, mesmo depois de ter 2 carboxilas esterificadas, ainda tem propriedades ácidas porque:

a) tem grupamento metilênico ativo
b) possui mais carboxilas
c) possui hidroxilas
d) tem ligação tripla
e) tem grupamento fenólico

376. (Fac. Nac. Med. – 70) Iodeto de etila submetido a síntese malônica dá origem a:

a) etanóico
b) propanóico
c) butanóico
d) pentanóico
e) isopentanóico

377. (Biomédicas – UFRJ – 71) Reagindo sódio-malonato de dietila com A, obtém-se composto que por aquecimento a 100°, em presença de ácido sulfúrico, fornece ácido butírico. O composto A será:

a) monoclorometano
b) monocloroetano
c) monocloropropano
d) cloreto de acetila
e) cloreto de propionila

378. (Med. – UFRJ – 69) A hidrólise ácida do metilacetoacetato de etila fornece:

a) ácido metilacetoacético + etanol
b) 2-butanona + CO_2 + etanol
c) ácido acético + propionato de etila
d) ácido acético + etano + CO_2 + etanol
e) acetato de etila + ácido propiônico

CAPÍTULO 17 – COMPOSTOS HALOGENADOS

379. (FFCLUSP – 67) O nome do composto

$$H_3C - CH = \overset{\overset{C_3H_7}{|}}{C} - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - CH_2Cl$$ é:

a) 6 - cloro- 4 metil - 3 - propilhexeno - 2
b) cloreto de 4 - metil - 3 - propil - hexan - 2 - ila
c) cloreto de 3 - metil - 4 - propil - hexen - 4 - ila
d) 1 - cloro - 3 - metil - 4 - etiliden - heptano

380. (Med. – Santa Casa – 70) Ordenar as moléculas abaixo em ordem crescente da densidade eletrônica do átomo de carbono:

(I) $H - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} - Cl$; (II) $H - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} - H$; (III) $Cl - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} - Cl$; (IV) $Cl - \overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} - Cl$; (V) $Cl - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} - Cl$

a) II, I, V, III IV
b) I, II, III, V, IV
c) II, I, III, V, IV
d) II, I, III, IV, V
e) IV, V, III, I, II

381. (CESCEM – 70) Etanol pode ser convertido em cloreto de etila pelo processo seguinte:
a) reação com cloro em presença de zinco
b) reação com ácido cloroacético, seguida de hidrólise
c) reação com sódio, seguida de cloração do produto formado
d) oxidação e reação do produto formado com PCl_3
e) desidratação seguida de adição de HCl ao produto formado

382. (Med. – UFRJ – 69) Para se obter um derivado clorado geminado (1, 1) de hidrocarboneto devemos reagir:
a) alcano + cloro
b) alqueno + cloro
c) alquino + ácido clorídrico
d) álcool + pentacloreto de fósforo
e) aldeído + pentacloreto de fósforo

383. (Med. – Santos – 72) O processo de preparação de clorofórmio é:
a) reação de ácido tricloro acético com ácido clorídrico
b) reação de ácido clorídrico com formol
c) reação de tricloro etanal com hidróxido de sódio
d) reação de tricloro etanal com álcool metílico
e) reação de ácido tricloro acético com acetona

384. (CESCEM – 69) Comparando-se os haletos de alquila primários, secundários e terciários, a sua reatividade varia na seguinte seqüência (para reações do tipo S_N1):
a) primários > secundários > terciários
b) terciários > secundários > primários
c) secundários > terciários > primários
d) primários > terciários > secundários
e) todos têm a mesma reatividade

385. (Med. – Pouso Alegre – 72) A opção que indica, corretamente, a ordem de reatividade relativamente ao deslocamento S_N2 dos compostos abaixo é:

2 - bromo - 2 - metilbutano (I) | 1 - bromopentano (II) | 2 - bromopentano (III)

a) I > II > III
b) II > I > III
c) III > I > II
d) III > II > I
e) II > III > I

386. (Med. – UFRJ – 69) Dos haletos abaixo qual deles, em condições solvolíticas, é transformado facilmente em álcool:
a) cloreto de metila $CH_3 \cdot Cl$
b) brometo de etila $C_2H_5 \cdot Br$
c) brometo de isopropila $(CH_3)_2CH \cdot Br$
d) iodeto de isopropila $(CH_3)_2CH \cdot I$
e) iodeto de tritila $(C_6H_5)_3C \cdot I$

387. (Univ. Fed. Fluminense – 68) Fazendo-se reagir iodeto de etila com amálgama de sódio obtém-se:
a) iodofórmio
b) iodo nascente
c) ácido iodídrico
d) um composto organo metálico
e) o iodeto de metila não reage com amálgama de sódio

388. (Fac. Odont – UFRJ – 69) O clorofórmio se obtém pela ação do hipoclorito sôbre:
a) metano b) metanol c) metanal d) etanal e) cloral

389. (CICE – RJ – 69) Um composto que em reação com a potassa alcoólica deu uma substância em que se observava isomeria geométrica era:
a) cloro - 2 - metil - 2 - butano
b) propanol - 2 - óico
c) bromo - 3 - pentano
d) iodoetano
e) nenhuma das respostas anteriores

390. (Med. – Santos – 71) Magnésio metálico pode ser dissolvido:
a) somente em ácidos orgânicos e inorgânicos
b) somente em bases orgânicas e inorgânicas
c) em ácidos orgânicos, inorgânicos e soluções etéricas de haletos de alquila
d) somente em ácidos orgânicos e soluções etéricas de haletos de alquila
e) somente em ácidos inorgânicos

391. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) Dada a seqüência de reações abaixo:

$$A + OH^- \xrightarrow{-X^-} B \xrightarrow{[O]} C \xrightarrow[\text{éter}]{C_2H_5MgX} C_2H_5 - \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3$$

Podemos afirmar que a substância A é:
a) $C_2H_5 - \underset{\underset{X}{|}}{CH} - CH_3$
b) $C_2H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2X$
c) $CH_3 - \underset{\underset{X}{|}}{CH} - CH_3$
d) $CH_3 - CO - CH_2X$
e) $C_2H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(CH_3)X$

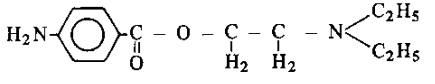
CAPÍTULO 18 – COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

AMINAS

392. (Fac. Odont. – UFRJ–69) O compoto $(CH_3)_4NOH$ é:
a) oxima b) nitrila c) amina primária
d) amida e) base de amônio quaternário

393. (Med. – UFRJ – 69) A fórmula geral R–CONHNH$_2$ é de uma:
a) azida b) hidrazida c) amidina d) amida e) hidrazona

394. (Med. – Santa Casa – 73) Novocaína (procaína) tem fórmula bruta $C_{13}H_{20}N_2O_2$ e fórmula estrutural



Portanto é um composto que apresenta em sua molécula as funções:

a) éster, amida primária, amina secundária
b) éter, amina primária, amida terciária
c) cetona, amina primária, amida secundária
d) éster, amina primária, amina terciária
e) éter, amida primária, amida secundária

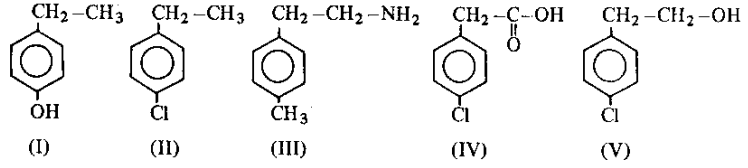
395. (Med. – Santos – 71) O número de aminas que tem como fórmula $C_4H_{11}N$ é:

a) 2 b) 3 c) 4 d) 6 e) 8

396. (PUC – SP – 71) "Uma amina é caracterizada pela presença do(s) grupo(s) funcional (is) . . . . . e possui caráter . . . . . dada sua semelhança com . . . . . ."
Completamos essa frase com:

a) $-NH_2$, ácido, os ácidos do nitrogênio
b) $-NH_2$, básico, o amoníaco
c) $-NH_2$, $>NH$ ou $\geqslant N$, anfótero, os compostos do nitrogênio
d) $-NH_2$, $>NH$ ou $\geqslant N$, ácido, os ácidos do nitrogênio
e) $-NH_2$, $>NH$ ou $\geqslant N$, básico, o amoníaco

(ITA – 73) As duas perguntas seguintes referem-se aos compostos:



(I) (II) (III) (IV) (V)

397. Qual das afirmações abaixo é *VERDADEIRA*?

a) os compostos III e IV têm caráter básico
b) os compostos I e II têm caráter neutro
c) os compostos I e IV têm caráter ácido
d) somente o composto V tem caráter básico
e) somente o composto III tem caráter ácido

398. Qual das afirmações abaixo é *FALSA*?

a) o composto IV pode ser obtido de V, por uma reação de oxidação
b) o composto II pode reagir com bromo, numa reação de adição
c) o nome do composto I é para-hidroxi-etilbenzeno
d) nenhum dos compostos, de I a V, é gasoso na temperatura e pressão ambientes
e) o composto III é isômero da orto-propil-anilina

399. (Med. – Santa Casa – 66) As aminas reagem com ácido clorídrico, formando:

a) amidas
b) cloro-aminas
c) cloridratos de amina
d) iminas

400. (Univ. Campinas – SP – 67) Uma solução aquosa de dietilamina tem cheiro característico desagradável. Este cheiro desaparece tratando-se a solução com ácido clorídrico:

a) por que se forma etanol
b) porque se forma cloreto de etila
c) porque se forma hidróxido de amônio
d) porque se forma etano
e) porque se forma cloreto de dietilamônio

401. (Med. – Marília – 69) A diminuição das propriedades básicas das aminas terciárias é devida, com maior probabilidade:

a) ao aumento da densidade eletrônica em volta do átomo de nitrogênio como conseqüência do efeito indutivo dos radicais alquila que repelem elétrons
b) à diminuição da densidade eletrônica em volta do átomo de nitrogênio como conseqüência do efeito indutivo dos radicais alquila que atraem elétrons
c) a um efeito estérico que aumenta com o tamanho dos radicais alquila ligados ao nitrogênio
d) as aminas terciárias possuem maior basicidade do que as primárias e secundárias
e) nenhuma das alternativas anteriores

402. (CESCEM – 71) Considerando-se as seguintes substâncias:

I) metilamina
II) amônia
III) anilina
IV) íon amideto

a seqüência que corretamente exprime a força das bases acima é:

a) IV > I > II > III
b) I > II > III > IV
c) II > III > IV > I
d) III > I > II > IV
e) IV > III > II > I

403. (FEI – 68) Na reação do cloreto de propila com amônia:

a) forma-se nitrila
b) formam-se aminas primárias, secundárias e terciárias
c) formam-se amina secundária e amida
d) forma-se somente amina secundária

404. (Univ. Fed. – MG – 68) A metilação exaustiva de metilamina produz:

a) o íon dimetilamônio
b) trimetilamina
c) tetrametilamina
d) tetrametilhidrazina
e) o íon tetrametilamônio

405. (Biomédicas – UFRJ – 71) Por aquecimento do hidróxido de tetraetilamônio (135°C) forma-se:

a) etano + NH_3
b) etano + eteno + NH_3
c) butano + NH_3
d) trietilamina + etanol
e) trietilamina + eteno

406. (Univ. Fed. Fluminense – 70) O tratamento do isocianato de etila em meio alcalino, fornece:

a) etano-nitrila
b) etilamina
c) etanoisonitrila
d) carbamato de etila
e) uréia + metano

407. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) Um composto *A* reagindo com hidróxido de potássio dá *B*. *B* reagindo com derivado halogenado fornece um composto *C*. *C* sendo hidrolisado em meio alcalino fornece uma amina. O composto *A* será:

a) anidrido ftálico
b) ácido orto-ftálico
c) ftalimida
d) ftalil-amida
e) nenhum deles

408. (Univ. Fed. Fluminense – 69) Quando tratamos uma amina primária pelo clorofórmio em meio alcalino vamos obter:

a) uma carbilamina
b) uma nitrila
c) uma amina secundária
d) uma amida primária
e) um amino-ácido

409. (Biomédicas – UFRJ – 71) Das substâncias representadas abaixo, qual delas, por redução se transforma em fenilhidrazina:

a) $C_6H_5N^{\oplus}\equiv N$
b) $C_6H_5 - N=N - C_6H_5$
c) $C_6H_5 - CH=N - OH$
d) $C_6H_5 - NH - NH - C_6H_5$
e) nenhuma delas

410. (Biomédicas – UFRJ – 71) Qual das substâncias reage com o cloreto de benzeno sulfonila para dar produto insolúvel em solução alcalina diluída (teste de Hinsberg):

a) metilamina
b) fenilamina
c) metilfenilamina
d) trimetilamina
e) nenhuma delas

411. (Med. – Itajubá – 69) A reação das aminas com ácido nitroso é imporatnte para diferenciá-las:

a) as primárias libertam nitrogênio, as secundárias não libertam e as terciárias não reagem
b) todas reagem
c) as terciárias libertam nitrogênio, as secundárias não libertam nitrogênio e as primárias não reagem
d) as secundárias não reagem, as primárias libertam nitrogênio e as terciárias reagem sem libertar nitrogênio
e) esta reação não serve para diferencia-las porque uma das aminas não reage com o ácido nitroso

412. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Das aminas abaixo relacionadas, a que não reage com o ácido nitroso:

a) metilamina
b) dimetilamina
c) fenilamina
d) difenilamina
e) trimetilamina

413. (Biomédicas – UFRJ – 71) Fenilamina a 0°C reage com ácido nitroso (nitrito de sódio em meio clorídrico) para dar origem a:

a) sal de benzeno diazônio
b) benzeno azo benzeno
c) benzeno + N_2
d) fenilhidrazina
e) todas as respostas estão erradas

414. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) A reação da beta naftilamina com o nitrito de sódio em meio clorídrico nas proximidades de zero grau centígrado, dá origem a:

a) naftol beta
b) naftaleno
c) cloreto de naftaleno diazônio
d) diazotato de sódio
e) nenhum deles

415. (Med. – Santos – 72) Tratando-se a anilina com ácido nitroso, obtém-se:

a) ciclo butano e água
b) fenol e água
c) fenol, água e gás nitrogênio
d) somente fenol
e) mistura de fenol e amina secundária

416. (Biomédicas – UFRJ – 71) A reação do sulfato de benzeno diazônio com brometo cuproso na presença de excesso de ácido bromídrico dá origem a complexo que se decompõe por aquecimento (Sandmeyer), fornecendo:

a) bromobenzeno
b) benzeno azo benzeno
c) fenilhidrazina
d) difenilhidrazina
e) substância diferente

417. (Biomédicas – UFRJ – 71) Das fórmulas abaixo qual delas corresponde a azo composto:

a) $C_6H_5N^+\equiv N$
b) $C_6H_5 - N=N - C_6H_5$
c) $C_6H_5 - NH \cdot NH - C_6H_5$
d) $C_6H_5 - CH=N - NH \cdot C_6H_5$
e) $C_6H_5 - CH=N - OH$

418. (Biomédicas – UFRJ – 71) O alaranjado II – sal de sódio do produto resultante da ação do ácido sulfanílico diazotado sobre o naftol beta é um:

a) composto do diazônio
b) azo composto
c) diazocomposto
d) hidrazida
e) composto diferente

419. (ITA – 71) Assinale a única afirmação correta, relativa a fenilamina.

a) muito solúvel em água
b) gasosa nas condições ambientes de temperatura e pressão
c) pode ser obtida por redução do nitrobenzeno
d) tem caráter ácido acentuado
e) quando pura tem cor vermelha característica

420. (Fac. Ciencias Médicas – GB – 69) A anilina é praticamente insolúvel em água, mas extremamente solúvel no benzeno. Ela pode, porém, ser facilmente separada deste último composto tratando-se a mistura com ácido clorídrico diluído. Isto se dá porque:

a) a anilina sofre decomposição
b) o benzeno é atacado pelo ácido clorídrico diluído
c) a anilina possui grupamentos polares eclipsados que são ativados nas condições descritas acima
d) há formação de um sal de anilina que, por sua natureza polar, é solúvel em água e insolúvel no benzeno
e) forma-se cloridrato de anilina que, sendo extremamente volátil, pode ser separado por destilação

AMIDAS

421. (Univ. Fed. Fluminense – 70) As amidas podem ser consideradas como resultantes de:

a) substituição de um, dois ou três hidrogênios do amoníaco por um, dois ou três radicais alquila
b) substituição de uma, duas ou mais hidroxilas de um poliol por grupamentos NO_2
c) substituição de um, dois ou três hidrogênios do amoníaco por um, dois ou três radicais acila
d) reação da amônia com, os anidridos de ácidos
e) substituição do hidrogênio ácido de um carxilácido por alquilas ou arilas

422. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Podemos preparar amidas:

a) Pela destilação seca dos sais de amônio correspondentes
b) pela ação da amônia sobre um éster
c) pela ação da amônia sobre um anidrido
d) nenhuma delas
e) todas elas

423. (Biomédicas – UFRJ – 71) O aquecimento a 150°C do acetato de amônio, em meio acético, fornece:

a) anidrido acético
b) acetamida
c) nitrila acética
d) aldeído acético
e) não se decompõe

424. (Med. – Santos – 72) Da reação de acetato de fenilo com gás amoníaco resultam:

a) ácido acético e nitro benzeno
b) etanamida e ácido fênico
c) etanamida e nitro benzeno
d) acetato de etila e nitro benzeno
e) não há reação

425. (Fac. Nac. Med. – RJ – 70) A transformação de um ácido em cloreto de acila como etapa intermediária na preparação de amida é:

a) indispensável, pois não há outro meio de preparar a amida
b) recomendável, pois mais valem duas etapas fáceis que uma etapa difícil e de baixo rendimento
c) totalmente dispensável pois a transformação é igualmente fácil e eficiente
d) usada apenas para amidas de aminas aromáticas
e) usada apenas quando o ácido, ou a amina, ou ambos são excessivamente voláteis

426. (Med. – Itajubá – 69) As amidas e as aminas têm caráter respectivamente:

a) básico, ácido
b) básico, neutro
c) básico, básico
d) neutro, neutro
e) neutro, básico

427. (Biomédicas – UFRJ – 71) O aquecimento da benzamida com solução diluída de ácido sulfúrico dá origem a:

a) benzeno
b) benzaldeído
c) álcool benzílico
d) ácido benzóico
e) tolueno

428. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) O principal produto de reação entre amida e ácido nitroso é:

a) álcool
b) ácido
c) sal de diazônio
d) amina
e) nitrila

429. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) Por degradação de Hoffmann as amidas transformam-se em:

a) amidas com 1 átomo de carbono a menos
b) imidas
c) aminas primárias
d) aminas secundárias
e) diferente

430. (Fac. Nac. Med. – RJ – 70) O tratamento, a quente, de um produto do tipo $RCONH_2$ com hidróxido de sódio e bromo leva à formação de uma:

a) bromoamida
b) bromoamina
c) amina primária
d) imida sódica
e) hidrazida

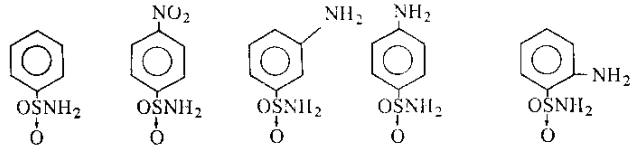
431. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) A redução de amida pelo hidreto de lítio-alumínio conduz à formação de:

a) imida b) imina c) amina
d) alcano + amoníaco e) ácido carbâmico

432. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Da reação entre uma amida e o pentóxido de fósforo, a quente, obtém-se:

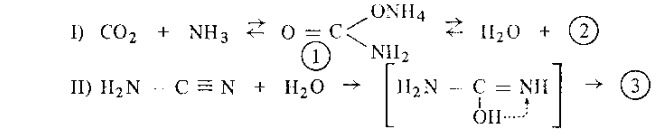
a) isonitrila + ácido ortofosfórico (H_3PO_4)
b) nitrila + ácido metafosfórico (HPO_3)
c) ácido carboxílico + fosfato de amônio
d) imina + trióxido de fósforo (P_2O_3)
e) não reagem nestas condições

433. (CESCEM – 71) Os estafilococus atacam o ácido p-aminobenzóico que existe normalmente no organismo humano. A sulfanilamida que os combate, é semelhante ao ácido p-aminobenzóico em tamanho, forma e propriedades. Levando em conta estes dados, qual é a estrutura da sulfanilamida?



(a) (b) (c) (d) (e)

434. (Med. – Santa Casa – 69) Tendo em conta as duas reações seguintes:



Podemos dizer que:

a) os compostos 1 e 3 correspondem ao carbamato de amônio
b) os compostos 2 e 3 correspondem à uréia
c) o composto 3 será carbamato de amônio e o 2 uréia
d) o composto 2 será uréia e o 3 a guanidina
e) nenhuma das respostas é correta

(PUC – SP – 70) O ácido nitroso reage, em meio aquoso, com uréia. As duas questões seguintes dizem respeito a aspectos dessa reação:

435. Sabendo-se que dessa reação resultam dois gases, pode-se afirmar que eles são:

a) NH_3 , CO_2
b) NH_3 , N_2
c) N_2 , CO_2
d) CO, N_2
e) CO, NH_3

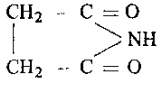
436. Se a quantidade de uréia utilizada na reação corresponder a 0,20 moles, processando-se a reação totalmente, o volume gasoso, nas condições normais de T e P, será:

a) 8,9 litros
b) 13,4 litros
c) 4,5 litros
d) 17,9 litros
e) 22,4 litros

437. (Esc. Médica – RJ – 71) A uréia, aquecida a 150°C, se condensa com desprendimento de gás amoníaco, produzindo um composto chamado:

a) hipobromito
b) ácido propanodióico
c) biureto
d) ácido barbitúrico
e) cianato de amônio

438. (Biomédicas – Univ. GB – 71) A succinimida, cuja fórmula está abaixo representada, tem caráter ácido porque:



a) possui grupamentos carboxila
b) o átomo de hidrogênio do grupamento imida é ativado pelos grupos carbonila e dissocia-se como próton
c) há dissociação de um próton do carbono alfa e de um do carbono beta, devido a atração exercida pelo grupamento imida
d) a pergunta está mal formulada, pois a succinimida, como todas as imidas, têm caráter neutro
e) a pergunta esta mal formulada, pois a succinimida tem, evidentemente, caráter básico

439. (Med. – UFRJ – 69) Qual das substâncias abaixo é uma uretana:

a) ácido carbônico
b) uréia
c) acetilureida
d) carbamato de etila
e) etiluréia

440. (Med – UFRJ – 69) Entre os derivados da uréia, de grande importância em Medicina, encontramos:

a) sulfonamidas
b) barbituratos
c) antibióticos
d) cardiotônicos
e) inseticidas

441. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Os barbituratos podem ser obtidos fazendo-se reagir:

a) ácido malônico + formol
b) ácido malônico + urotropina
c) ácido malônico + uréia
d) ácido acetoacético + uréia
e) ácido aminopropiônico + formol

442. (Biomédicas – UFRJ – 71) O ácido barbitúrico proveniente da reação entre malonato de etila e a diamida carbônica é uma:

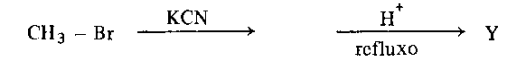
a) uretana
b) ureina acíclica
c) ureina cíclica
d) ureida cíclica
e) todas as respostas estão erradas

NITRILAS – ISONITRILAS – NITROCOMPOSTOS

443. (CESCEM – 68) Submetendo-se o composto $H_5C_2 \cdot CN$ a uma hidrólise com ácido clorídrico aquoso, obtém-se:

a) álcool etílico e desprende-se ácido cianídrico
b) ácido propanóico e desprende-se amônia
c) cloreto de etila e desprende-se ácido cianídrico
d) etano e desprende-se ácido cianídrico
e) ácido propanóico e forma-se cloreto de amônio

444. (Med. – Itajubá – 72) Seja o seguinte caminho de reações:



Y é igual a:

a) acetonitrila
b) etilamina
c) anidrido acético
d) ácido acético
e) álcool etílico

445. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) A hidratação parcial de uma nitrila conduz a:

a) isocianato
b) isonitrila
c) imida
d) amida
e) base de Schiff

446. (Fac. Nac. Med. – RJ – 70) A alcoólise de uma nitrila produz:

a) amina
b) ácido hidroxâmico
c) imida
d) imina
e) éster

447. (Univ. Fed. Fluminense – 69) A hidrogenação de uma nitrila fornece:

a) carbilaminas
b) ureinas
c) aminas
d) ureidas
e) sais de diazônio

448. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Nitrilas, reagindo com haleto de alquil-magnésio, dão origem a um composto *B*. O composto *B* tratado por ácido clorídrico diluído dá:

a) álcool primário
b) álcool secundário
c) álcool terciário
d) aldeído
e) cetona

449. (Med. – Gama Filho – GB – 70) Compostos que obedecem à fórmula geral R – NC:

a) aminas
b) amidas
c) nitrilos
d) isonitrilos
e) nitro-compostos

450. (Univ. Fed. Fluminense – 70) Das reações citadas qual a que conduz à obtenção de uma carbilamina?

a) halogeneto de alquila + cianeto de potássio
b) halogeneto de alquila + amoníaco
c) halogeneto de alquila + cianeto de prata
d) halogeneto de alquila + carbamato de amônea
e) halogeneto de alquila + hidroxilamina

451. (Fac. Nac. Med. – RJ – 70) A hidrogenação de uma isonitrila dá origem a:

a) amina primária
b) amina secundária
c) amina terciária
d) hidrazina
e) hidrazida

452. (Med. – Santa Casa – 68) Nos compostos de fórmula geral R – NO_2, onde *R* é um radical alcoíla ou arila, podemos dizer que:

a) o nitrogênio se liga a um oxigênio por covalência e ao outro por eletrovalência
b) os dois oxigênios se unem ao nitrogênio por eletrovalência
c) um dos oxigênios se une por ligação covalente e o outro por ligação semipolar ou dativa
d) uma das ligações com o oxigênio é feita através de dois elétrons do átomo de nitrogênio
e) as alternativas *c* e *d* estão corretas

453. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Pela ação do nitrito de sódio sobre o sal sódico do ácido cloroacético, seguida de hidrólise a quente, obtém-se:

a) metanol
b) etanol
c) nitroetano
d) nitrometano
e) nenhum deles

CAPÍTULO 19 – COMPOSTOS SULFURADOS

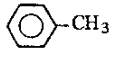
454. (Biomédicas – UFRJ – 71) Mercaptans são compostos de fórmula geral:

a) $R_3 \equiv N$
b) R – hal
c) R – SH
d) R – SO_3H
e) nenhum deles

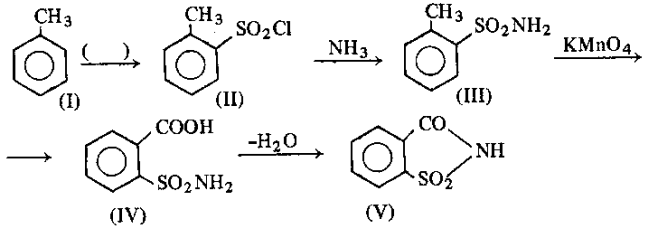
455. (Med. – Santa Casa – 66) A fórmula da tiouréia é:

a) CON_2H_4
b) CSN_2H_4
c) CONH
d) CSNH

456. (CESCEM – 68) Qual, entre as substâncias abaixo, provavelmente poderá ser empregada como um bom detergente:

a) H – COONa
b) 
c) $CH_3 - (CH_2)_8 - SO_3H$
d) C_2H_5OH
e) C_8H_{18}

457. (Med. – Santa Casa – 68) As sentenças I, II, III, IV, V, VI se referem à seqüência de reações simplificadas de síntese da sacarina, abaixo. Indicar a resposta que contém três sentenças corretas.



I) o composto II é formado por sulfonação do tolueno com ácido clorossulfônico
II) o composto III é uma sulfonamida
III) a passagem de III para IV é uma reação de oxidação *sem* redução simultânea
IV) o composto V é uma imida, capaz de formar sal com HONa diluído
V) o composto V é uma imida, capaz de formar cloridrato em presença de HCl
VI) os compostos III e IV são sulfonaminas

a) VI, III, V
b) II, III, IV
c) III, IV, VI
d) I, II, IV
e) I, II, V

CAPÍTULO 20 – COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

458. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) A furana é heterocíclico:

a) pentagonal oxigenado
b) pentagonal nitrogenado
c) hexagonal sulfurado
d) hexagonal oxigenado
e) hexagonal nitrogenado

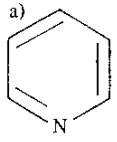
459. (Biomédicas – UFRJ – 71) A tiofena, heterocíclico pentagonal, descoberta por Victor Meyer é:

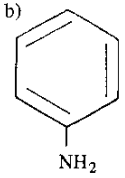
a) monooxigenado
b) monossulfurado
c) mononitrogenado
d) monooxigenado e mononitrogenado
e) monooxigenado e monossulfurado

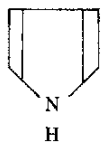
460. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) A pirana é um heterocíclico:

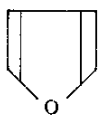
a) monoxigenado pentagonal
b) mononitrogenado pentagonal
c) monossulfurado pentagonal
d) monoxigenado hexagonal
e) mononitrogenado hexagonal

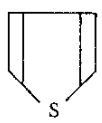
461. (CESCEM – 65) A fórmula da piridina é:

a) 

b) 

c) 

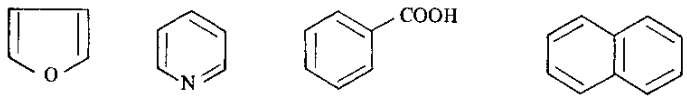
d) 

e) 

462. (Fac. Nac. Med. – RJ – 70) O furfural é um aldeído heterocíclico. O núcleo heterocíclico é:

a) monooxigenado pentagonal
b) dioxigenado pentagonal
c) monooxigenado hexagonal
d) dioxigenado hexagonal
e) mononitrogenado pentagonal

463. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) Observe os compostos abaixo:



A afirmativa *INCORRETA* referente aos mesmos é:

a) apresentam estabilidade termodinâmica excepcional
b) têm tendência a dar substituição eletrofílica
c) resistem ao ataque de diversos oxidantes
d) têm tendência a manter o esqueleto cíclico
e) têm facilidade de se hidrogenar em presença de catalisadores

CAPÍTULO 21 – LIPIDOS

464. (ITA – 71) As gorduras e óleos de origem animal e vegetal de uso mais comum (banha, sebo, óleo de caroço de algodão, óleo de amendoim, etc.) são constituídos essencialmente de:

a) ácidos carboxílicos alifáticos
b) hidrocarbonetos não saturados
c) misturas de parafinas e glicerinas
d) ésteres de ácidos carboxílicos de número de carbonos variável e glicerina
e) éteres derivados de álcoois com um número de carbonos variável

465. (Med. – UFRJ – 69) Óleos e gorduras são lipídios da classe dos:

a) glicerídios simples
b) glicerofosfatídios
c) esterolídios
d) osolipídios
e) sulfolipídios

466. (Med. – Santa Casa – 69) Óleos secativos:

a) se caracterizam pela presença de ácidos graxos insaturados com as duplas ligações conjugadas
b) se caracterizam pela presença de ácidos graxos saturados
c) se caracterizam pela presença de ácidos graxos insaturados com as duplas ligações não conjugadas
d) independem, quanto à sua eficiência, da posição das duplas ligações
e) nenhuma das alternativas acima é verdadeira

467. (Esc. Médica – RJ – 71) Qual destas afirmações é incorreta?

a) Lipídios são solúveis em solventes orgânicos.
b) Lipídios são substâncias nutritivas.
c) Lipídios são ésteres de ácidos graxos.
d) Lipídios são todos fortemente redutores.
e) nenhuma. Todas são corretas.

468. (CESCEM – 67) Os óleos vegetais podem ser transformados em gorduras semi-sólidas por:

a) desidratação
b) hidrólise
c) oxidação
d) hidrogenação
e) saponificação

469. (Med. – Taubaté – 73) A hidrogenação de uma gordura é feita para:

a) produção de óleos secativos
b) aumentar o ponto de fusão provocando o endurecimento
c) produzir sabões duros
d) aumentar o índice de iodo da gordura
e) alterá-la ao paladar de modo que não possa ser empregada na alimentação

470. (Fac. Ciências Médicas – GB – 68) A oxidação de 1 g de gordura num organismo humano libera 9300 calorias. Se no nosso corpo existem 5300 g de sangue, quanto de gordura nós devemos metabolizar para fornecer o calor necessário para elevar a temperatura do sangue da temperatura ambiente (25°C) até a temperatura do nosso corpo (37°C)? O calor específico do sangue é igual ao da água:

a) 68 g b) 6,8 g c) 0,65 g d) 65 g e) nenhuma das respostas

471. (EE Mackenzie – 69) A saponificação do triestearato de glicerila produz:

a) monoestearato de glicerila
b) trinitroglicerina
c) triestearato de sódio (sabão)
d) estearato de sódio (sabão) e glicerina
e) estearato de sódio e água

472. (CESCEM – 65) Na hidrólise ácida de um óleo vegetal, obteremos sempre:

a) ácidos graxos e glicerol
b) sabões e glicerol
c) ácido não graxo e álcool de grande número de átomos de carbono
d) ácidos graxos livres e alcoóxido de sódio
e) óleos vegetais só podem ser hidrolisados por álcalis

473. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) 1 g de amostra de determinado ácido graxo exige para sua neutralização 156,2 mg de HONa. Tratar-se-ia de qual dos ácidos abaixo?

a) esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$)
b) palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$)
c) mirístico ($C_{14}H_{28}O_2$)
d) láurico ($C_{32}H_{24}O_2$)
e) nenhum deles

C – 12
O – 16
H – 1
Na – 23

474. (EPUSP – 66) Índice de saponificação de uma gordura é:

a) o número de miligramas de KOH necessários para saponificar um grama de gordura
b) o número de miligramas de KOH necessários para saponificar 100 gramas de gordura
c) o número de gramas de KOH necessários para saponificar um grama de gordura
d) o número de gramas de KOH necessários para saponificar 100 gramas de gordura

475. (Med. – UFRJ – 69) O índice de saponificação de uma gordura dá idéia:

a) do grau de acidez livre
b) do peso molecular médio dos ácidos graxos
c) do número de hidroxilas alcoólicas
d) do grau de insaturação dos ácidos graxos
e) do grau de rancificação de uma gordura

476. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) Os índices de saponificação dos glicerídios são:

a) tanto maiores quanto maiores forem seus pesos moleculares
b) independentes dos pesos moleculares
c) tanto menores quanto maiores forem seus pesos moleculares
d) as quantidades de KOH necessárias para saponificar 10 g do glicerídio
e) proporcionais aos pesos moleculares e aos graus de insaturação dos glicerídios

477. (Med. – Santos – 70) O número de saponificação de um triglicerídio simples saturado é 189. Se o peso molecular do hidróxido de potássio é 56, o peso molecular do triglicerídio será:

a) 3528 b) 102 c) 891 d) 173 e) 346

478. (Med. – Santa Casa – 66) Índice de iôdo é:

a) o número de gramas de iôdo adicionadas a 100 g de gordura
b) o número de gramas de iôdo adicionadas a 1000 g de gordura
c) o número de miligramas de iôdo adicionadas a 100 g de gordura
d) o número de miligramas de iôdo adicionadas a 1 g de gordura

479. (Med. – Santa Casa – 67) Qual dos ácidos abaixo tem um número de iôdo (I) igual a 90? (I = 127)

a) $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ (peso molecular 282)
b) $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ (peso molecular 280)
c) $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ (peso molecular 278)

480. (Biomédicas – UFRJ – 71) O índice de iôdo dá idéia de:

a) peso molecular médio de um glicerídio
b) do número de ramificações na cadeia de um ácido graxo
c) grau de insaturações de um ácido graxo
d) do número de hidroxilas na cadeia de um ácido graxo
e) grau de polimerização de um ácido graxo

481. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) A hidrogenação catalítica de um óleo vegetal determina:

a) aumento de seu índice de iôdo
b) uma diminuição de seu índice de iôdo
c) uma diminuição de seu índice de iôdo e um aumento de seu peso molecular
d) dois dos ítens acima estão corretos
e) nenhum dos ítens acima está certo

482. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) A rancificação das gorduras é um fenômeno relacionado com:

a) isomerização
b) redução
c) auto-oxidação
d) transposição
e) nenhum deles

483. (Fac. Nac. Med. – 70) Um sabão é um:

a) glicerídio
b) produto sulfonado
c) sal alcalino de ácido graxo
d) qualquer produto tenso ativo
e) sal alcalino de amino ácido

484. (Univ. Campinas – SP – 67) Na indústria dos sabões qual dos seguintes compostos constitui um subproduto aproveitável:

a) parafina
b) vaselina
c) anilina
d) piridina
e) glicerina

485. (CESCEM – 70) A qualidade de um sabão em remover gorduras de tecidos manchados resulta de sua ação:

a) oxidante
b) neutralizante
c) desinfetante
d) emulsificante
e) catalisadora

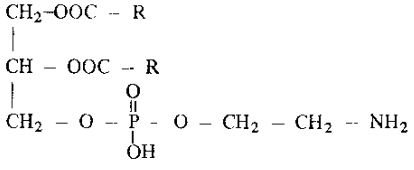
486. (Univ. Fed. Fluminense – 69) As ceras:

a) são mais fáceis de hidrolisar que as gorduras neutras
b) são mais difíceis de hidrolisar que as gorduras neutras
c) dão por hidrólise glicerol e ácidos graxos
d) não se hidrolisam
e) são substâncias instáveis

487. (Biomédicas – Univ. GB – 71) No estudo da Biologia, o papel das lecitinas na estrutura da membrana celular é por demais conhecido. Elas diferem das cefalinas:

a) porque têm dois grupamentos fosfato
b) porque têm como base orgânica a colina
c) porque dão por hidrólise duas moléculas de ácido graxo
d) porque dão por hidrólise uma molécula de glicerina
e) por nenhuma das razões acima

488. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) A fórmula abaixo representa



a) uma beta-lecitina
b) uma fosfatidil-serina
c) um lipositol
d) uma alfa-cefalina
e) um glicerofosfato de colina

CAPÍTULO 22 – AMINO-ÁCIDOS – PROTEÍNAS

489. (Med. – Santos – 72) Com relação entre os amino ácidos podemos afirmar:

a) entram na constituição das proteínas
b) não apresentam isomeria ótica, sem excessões
c) com excessão da glicina não apresentam isomeria ótica
d) com excessão da valina apresentam isomeria ótica
e) são uma função mista amida e ácido carboxílico

490. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) O composto $CH_2(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ é um:

a) alfa-amino ácido
b) beta-amino ácido
c) gama-amino ácido
d) delta-amino ácido
e) nenhuma das respostas anteriores

491. (Med. – Gama Filho GB 70) A fórmula CH_2NH_2 COOH corresponde a:

a) tirosina
b) fenil-alanina
c) valina
d) leucina
e) glicocola

492. (Univ. Fed. Fluminense 69) O ácido aspártico oficialmente é chamado:

a) amino - 2 - pentano - dióico
b) diamino - 2, 5 - pentanóico
c) amino - 2 - butano - dióico
d) diamino - 2 4 - hexanóico
e) diamino - 2, 3 - hexanóico

493. (Med. e Cirurgia – RJ 70) A lisina é um aminoácido representativo do grupo dos:

a) mono-amino, mono-carboxílico
b) mono-amino, di-carboxílicos
c) que contém S
d) que contém I
e) di-amino, mono-carboxílicos

494. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) O aminoácido alanina é o:

a) ácido alfa-aminoacético
b) ácido alfa-aminobutírico
c) ácido alfa-aminopropiônico
d) ácido alfa-amino-beta-hidroxipropiônico
e) ácido beta-fenil-alfa-aminopropiônico

495. (Fac. Nac. Med. – RJ – 70) A tirosina é um aminoácido:

a) acíclico monoaminado
b) acíclico diaminado
c) aromático
d) sulfurado
e) heterocíclico

496. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Qual das fórmulas abaixo pode corresponder a de um amino-ácido encontrado em proteína?

a) C_4H_9ON
b) $C_4H_7O_2N$
c) $C_4H_9O_3N$
d) $C_4H_{11}O_2N$
e) nenhuma das fórmulas acima relacionadas

497. (Med. e Cirurgia – RJ – 69) Anote qual dos monopeptídios abaixo possui núcleo aromético:

a) leucina
b) valina
c) tirosina
d) alanina
e) nenhum deles

498. (Univ. Fed. Fluminense – 70) Dentre os amino-ácidos naturais, aqueles sulfurados são:

a) alanina, arginina
b) cistina e cisteína
c) glicina e ácido aspártico
d) leucina e isoleucina
e) glicocola e tirosina

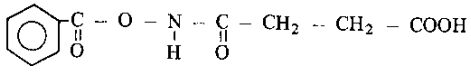
499. (Esc. Médica – RJ – 71) Todos os aminoácidos apresentam isomeria ótica, com exceção da:

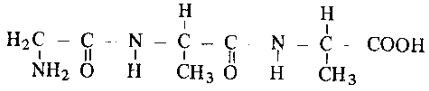
a) alanina
b) tirosina
c) valina
d) histidina
e) glicina

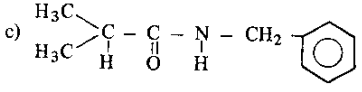
500. (Med. – Taubaté – 72) As proteínas são macromoléculas formadas de aminoácidos como unidades primárias. Essas unidades primárias estão ligadas entre si por:

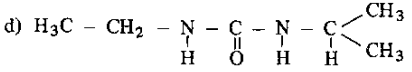
a) forças de van der Waals
b) pontes de hidrogênio
c) pontes de oxigênio
d) ligações amídicas
e) outro tipo de ligação

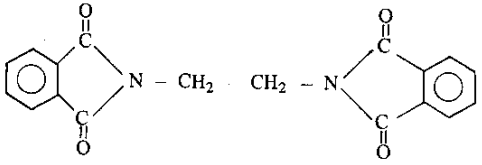
501. CESCEM – 71) A ligação peptídica, encontrada nas proteínas, acha-se tipicamente representada em qual dos compostos abaixo?

a) 

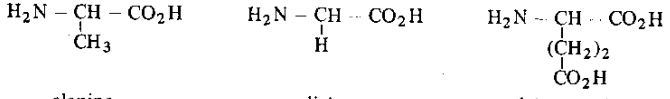
b) 

c) 

d) 

e) 

(Med. – ABC – 73) As duas questões abaixo referem-se às substâncias:



alanina glicina ácido glutâmico

Dadas as afirmações:

I) As três substâncias representam aminoácidos.
II) As três substâncias são oticamente ativas.
III) As três substâncias podem reagir tanto com ácidos quanto com bases.

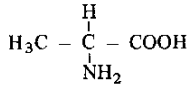
502. É possível concluir-se que, *somente*:

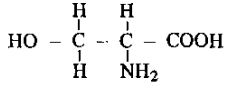
a) I é verdadeira
b) II é verdadeira
c) III é verdadeira
d) I e II são verdadeiras
e) I e III são verdadeiras

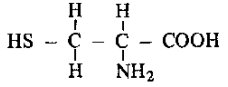
503. A reação de síntese entre 1 molécula de alanina, 1 de glicina e 1 de ácido glutâmico, fornece um polímero:

a) com igual número de grupos $-NH_2$ e $-CO_2H$
b) com duas ligações peptídicas
c) de massa molecular correspondente à soma das massas moleculares dos três reagentes
d) classificado como polímero de adição
e) constituído por três agrupamentos amina primária

504. (CESCEM – 72) Podem originar proteínas os amino-ácidos:

I) 

II) 

III) 

a) somente I é correta
b) somente II é correta
c) somente III é correta
d) pelo menos duas são corretas
e) as três são corretas

505. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) Sendo o peso molecular do amino ácido alanina igual a 89, o peso molecular do peptídio penta-alanina será:

a) 370 b) 445 c) 355 d) 373
e) nenhum deles

506. (CESCEM – 70) Esta questão se refere ao texto abaixo, escrito por um aluno, relativo a amino-ácidos:

"Os amino-ácidos são compostos que apresentam na mesma molécula as funções amina e ácido carboxílico. Eles também são chamados de amidas e podem ser obtidos pela hidrólise de lipídios. O amino-ácido mais simples é a glicerina. Os amino ácidos formam sais quer por reação com ácidos, quer por reação com bases. Nas proteínas temos amino-ácidos ligados entre si, formando as chamadas ligações peptídicas."

O texto acima contém:

a) 1 erro b) 3 erros c) 4 erros d) 5 erros e) 7 erros

507. (Med. e Cirurgia – RJ – 68) Os aminoácidos reagindo com ácido nitroso dão:

a) hidroxi-ácido
b) amina
c) amida
d) imina
e) imida

508. (Fac. Nac. Med. – RJ – 70) A alanina (ácido alfa aminopropiônico) reage com o nitrito de sódio em meio ácido clorídrico para dar origem a:

a) ácido lático + nitrogênio + água
b) ácido lático + óxido de nitrogênio + água
c) ácido pirúvico + nitrogênio + água
d) ácido pirúvico + óxido de nitrogênio + água
e) reage diferentemente

509. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) A reação do ácido nitroso com uma proteína pode ser utilizada na determinação do:

a) número de amino ácidos que compõem esta proteína
b) número de amino ácidos cíclicos existentes nesta proteína
c) número de amino ácidos di-amino, di-carboxílicos desta proteína
d) número de grupamentos amina livres nesta proteína
e) amino ácido inicial da cadeia de proteína

510. (Univ. Fed. Fluminense – 70) O ponto isoelétrico de um amino-ácido corresponde:

a) a concentração de íons carbonium de uma solução na qual um amino-ácido se dissolve
b) a concentração de íons carbonium de uma solução na qual um amino-ácido não se dissolve
c) a concentração de íons hidrogênio de uma solução na qual um amino-ácido não migra sob a influência de campo elétrico
d) a concentração de íons hidroxila, existentes em uma solução de trioleína
e) nenhuma das respostas apresentadas

511. (Med. – Itajubá – 69) Os aminoácidos com número de grupos $-NH_2$ maior que $-COOH$ em solução aquosa na qual se produz uma corrente elétrica:

a) migram para o ânodo
b) dividem-se, indo uma parte para o cátodo e outra para o ânodo
c) não migram, pois não contém carga
d) migram para o cátodo
e) nenhuma das alternativas é correta

512. (Med. – Santos – 72) O ponto isoelétrico do ácido aspártico é pH = 2,8. Podemos afirmar que:

a) para um pH maior que 2,8 o ácido aspártico sofre cataforese
b) para um pH igual a 2,8 o ácido aspártico sofre eletroforese
c) para um pH menor que 2,8 o ácido aspártico sofre anaforese
d) para um pH maior que 2,8 o ácido aspártico sofre anaforese
e) a eletroforese independe do PH da solução

513. (Med. – Itajubá – 69) Um aminoácido que é dissolvido em agua possui um pH = 2. Pergunta-se: O "zwitterion" é positivo ou negativo; o pH no ponto isoelétrico é superior, igual ou inferior a 2?

a) negativo e inferior
b) negativo e superior
c) positivo e inferior
d) negativo e igual
e) positivo e superior

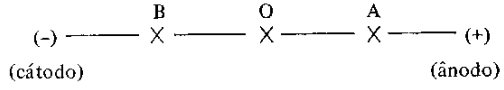
514. (Med. – Santos – 68) Se o pH da solução de determinado amino-ácido for superior ao de seu ponto isoelétrico, pela passagem de uma corrente elétrica na solução, esse amino-ácido:

a) migrará para o polo negativo
b) migrará para o polo positivo
c) não migrará
d) formará um sal interno
e) precipitará

515. (CESCEM – 68) Submetendo-se uma solução aquosa de glicina (ácido amino-acético) à eletrólise, verifica-se que a glicina migra para o ânodo:

a) somente se a solução for acidulada
b) somente se a solução for alcalinizada
c) qualquer que seja o pH da solução
d) somente se a solução estiver no ponto iso-elétrico
e) somente se o grupo carboxila for esterificada

516. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Fez-se a análise dos pontos isoelétricos de dois amino ácidos (A e B) por eletroforese. Trabalhou-se em condições adequadas, estando o sistema tamponado à pH 3. O resultado obtido está representado no gráfico abaixo (sendo O o ponto de aplicação das amostras):



Podemos dizer que:

a) os pontos isoelétricos de A e de B são menores do que 3
b) os pontos isoelétricos de A e de B são maiores que 3
c) os pontos isoelétricos de A e de B são iguais a 3
d) o ponto isoelétrico de A é maior que 3 e o de B menor que 3
e) o ponto isoelétrico de A é menor que 3 e o de B maior que 3

517. (Esc. Médica – RJ – 71) O ponto em que a proteína tem um mínimo de solubilidade é:

a) RF
b) ponto de fusão
c) ponto de ebulição
d) constante de Michaelis
e) ponto isoelétrico

518. (Med. – Santa Casa – 69) A constituição do linho, algodão, seda e lã é, respectivamente:

a) polissacarídica, proteica, proteica, polissacarídica
b) polissacarídica, polissacarídica, proteica, proteica
c) proteica, proteica, polissacarídica, polissacarídica
d) proteica, proteica, proteica, polissacarídica
e) nenhuma das respostas anteriores é verdadeira

CAPÍTULO 23 – GLÚCIDES

519. (Med. – Santa Casa – 73) Leia com atenção o texto abaixo com a finalidade de descobrir o número de erros conceituais existentes:

"Açúcares são substâncias orgânicas que sempre se apresentam como polihidroxialdeído de fórmula geral $C_nH_{2n-2}O_n$ Muitas vezes as moléculas mais simples polimerizam-se dando origem a polissacáridos, como amido e celulose, ambos facilmente digeríveis pelos seres humanos."

O número de erros conceituais é:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

520. (EEU Minas Gerais – 67) Qual das afirmações abaixo é correta:

a) oses são glicídios que se hidrolisam
b) ósides não se hidrolisam
c) a sacarose é uma óside
d) a sacarose é uma ose
e) a glicose é uma óside

521. (Med. – UFRJ – 69) Qual das oses abaixo é uma cetohexose:

a) glicose b) frutose c) manose d) galactose e) ribose

522. (CESCEM – 73) Os açúcares apresentam, em geral, as seguintes propriedades:

I) são razoavelmente solúveis em água
II) oxidam-se facilmente

As propriedades I e II são, *respectivamente*, devidas à presença de:

a) grupos aldeído e pontes de hidrogênio
b) grupos hidroxila e pontes de hidrogênio
c) pontes de hidrogênio e grupos hidroxila
d) pontes de hidrogênio e grupos aldeído
e) grupos hidroxila e grupos carboxila

523. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Um poli-álcool é formado por uma cadeia linear de carbono e contém um grupamento aldeídico. Sua fórmula geral é $C_n(H_2O)_n$. Assinale, abaixo, o que achar mais correto:

a) a substância é um lipídio
b) a substância é um aldeído graxo
c) a substância é uma aldo-hexose
d) a substância é uma aldose
e) a substância é a frutose

524. (EE Lins – 67) Dois exemplos de dissacárido:

a) glicose e levulose
b) glicose e lactose
c) sacarose e lactose
d) sacarose e levulose
e) glicose e sacarose

525. (Univ. Fed. Fluminense – 70) Os símbolos D e L são utilizados para os compostos, entre os quais os glicídeos que:

a) apresentam atividade dextro e levo ratatória
b) sofrem decomposição ou que se apresentam à temperatura ambiente no estado líquido
c) sofrem dimerização e são liposolúveis

d) estão relacionados com a disposição espacial de uma das hidroxilas do aldeído glicérico
e) mistura de enatiomorfos em quantidades equimoleculares

526. (CESCEM – 67) Assinalar qual das afirmações é correta em relação à glicose e à frutose:

a) ambas são aldohexoses da série D
b) a glicose é uma hexose e a frutose uma pentose
c) ambas são cetohexoses da série L
d) ambas são oses dextrógiras
e) nenhuma das alternativas anteriores é correta

527. (Univ. Fed. Fluminense – 69) Sendo *n* o número de átomos de carbono de uma cetose, quantos isômeros opticamente ativos apresenta?

a) 2^n b) 2^{n-1} c) 2^{n-2} d) 2^{n-4} e) 2^{n-3}

528. (Med. – GB – 66) Entre as substâncias abaixo, a epímera da glicose é:

a) manose b) sacarose c) frutose d) ribose e) maltose

529. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) O fenômeno da mutarrotação verificado em alguns glicídios, quando dissolvido em água, é devido:

a) a degradação progressiva do glicídio
b) ao reajuste da estrutura molecular do glicídio, com o desaparecimento de um carbono assimétrico
c) à formação de isômeros D e L
d) a existência de isômeros denominados alfa e beta
e) à interconversão de grupamentos aldeído e cetona

530. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Seria possível identificar-se os glicídios, glicose, frutose e manose através da formação, em condições adequadas, de suas respectivas fenil-osazonas?

a) não, porque eles nunca formam fenil-osazonas
b) sim, porque os cristais das fenil-osazonas destes glicídios são perfeitamente identificáveis
c) não, porque apenas a glicose forma fenil-osazona
d) não, porque todos os três glicídios formam a mesma fenil-osazona
e) todas as respostas acima estão erradas

531. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) As osazonas obtidas da glicose, manose e frutose são idênticas e, por esse fato, Fischer demonstrou que isto ocorre por que:

a) são isômeros entre si
b) tem os 4 últimos carbonos iguais
c) pertencem todos à série D
d) são todas dextrógiras
e) são todas de origem natural

532. (Biomédicas – UFRJ – 71) Sob ação de ácidos minerais fortes não oxidantes as oses se transformam em:

a) ácidos aldônicos
b) ácidos urônicos
c) acidos áricos
d) compostos pirrólicos
e) compostos furfurálicos

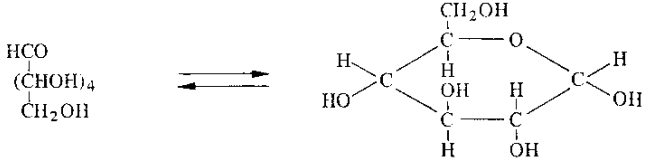
533. (Med. – UFRJ – 69) Pela ação dos ácidos minerais fortes não oxidantes as oses livres ou combinadas se transformam em:

a) compostos furfurálicos
b) compostos pirânicos
c) tiofênicos
d) ácidos áricos
e) tióis

534. (Med. – Santa Casa – 70) Existem duas formas isômeras da glicose que são interconvertidas em solução aquosa, produzindo uma mistura de ambas, em equilíbrio. Esse fenômeno é denominado:

a) polarização
b) anfoterismo
c) conformação
d) mutarotação
e) nenhuma das alternativas é correta

535. (Med. – Santo André – 72) Na solução aquosa 1 molar de glicose existe um equilíbrio entre as formas em cadeia e cíclica:



Se a 25°C a constante de equilíbrio acima é 99, pode-se afirmar que a essa temperatura:

a) a forma em cadeia é a mais estável
b) 99% da glicose está na forma cíclica
c) a % da forma em cadeia é menor do que a temperaturas mais altas
d) a formação do anel praticamente elimina a atividade ótica da glicose
e) as moléculas cíclicas associam-se mais facilmente do que as em cadeia

536. (Biomédicas – Univ. GB – 71) A D-glicose possui os isômeros alfa e beta. Isto se deve a:

a) assimetria no carbono 1
b) assimetria no carbono 6
c) assimetria no carbono 4
d) assimetria no carbono 3
e) nenhuma das possibilidades anteriores

537. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Os ácidos aldônicos, obtidos por oxidação de uma aldose, possuem:

a) uma carboxila no carbono 6
b) uma carboxila em C_1 e outra em C_6
c) não possuem carboxila (nome impróprio)
d) uma carboxila em C_1
e) qualquer um deles

538. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Os ácidos aldáricos, obtidos por oxidação de uma aldose, possuem:

a) uma carboxila no carbono 6
b) uma carboxila em C_1 e outra em C_6
c) não possuem carboxila (nome impróprio)
d) uma carboxila em C_1
e) qualquer um deles

539. (Med. e Cirurgia – RJ – 70) Os ácidos urônicos, obtidos por oxidação de uma aldose, possuem:

a) uma carboxila no carbono 6
b) uma carboxila em C_1 e outra em C_6
c) não possuem carboxila (nome impróprio)
d) uma carboxila em C_1
e) qualquer um deles

540. (Med. – Gama Filho – GB – 68) Assinalar um produto de fermentação da glicose.

a) glicogênio
b) frutose
c) ácido glutâmico
d) 2-desoxirribose
e) ácido lático

541. (Biomédicas – UFRJ – 71) Considerando-se o rendimento de 100%, qual o volume de CO_2 desprendido, proveniente da fermentação de 90 mg de glicose, medidos nas condições normais de temperatura e pressão:

a) 5,6 ml
b) 11,2 ml
c) 22,4 ml
d) 44,8 ml
e) nenhum deles

542. (Univ. Fed. Fluminense – 69) Quando se faz a redução da frutose vamos obter:

a) hexano di-ol 1-2
b) osazona
c) furfural
d) sorbitol + ácido sacárico
e) manitol + sorbitol

543. (Fac. Ciências Médicas – GB – 69) A hidrólise da sacarose produz:

a) α, D-glicose e β, D-frutose
b) β, D-glicose e β, D-frutose
c) β, D-glicose e β, L-frutose
d) α, L-glicose e β, L-frutose
e) β, D-glicose e α, D-frutose

544. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Durante o processo de hidrólise da sacarose, o poder rotatório específico passa de positivo para negativo. Isto se dá porque:

a) fica liberado um carbono assimétrico
b) os produtos da hidrólise possuem atividade redutora
c) há a formação dos isômeros alfa e beta da glicose e da frutose
d) os campos magnéticos ressonantes da frutose se sobrepoem aos da glicose, quando em soluções equimolares
e) a frutose é mais levorrotatória do que a glicose que é dextrorrotatória

545. (Fac. Odont. – UFRJ – 69) A sacarose é um dissacarídeo não redutor. Assinalar a assertiva que explica este comportamento:

a) o composto é de baixo peso molecular
b) o grupamento cetônico da frutose exibe propriedades oxidantes
c) o composto exibe o fenômeno de mutarrotação
d) a ligação 1-2, entre a glicose e a frutose, mascaram os grupamentos redutores
e) o composto é facilmente hidrolizável

546. (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) A lactose, por hidrólise, fornece:

a) glicose + frutose
b) glicose + manose
c) glicose + galactose
d) galactose + frutose
e) galactose + manose

547. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Sabemos que:

– A lactose é um dissacarídio que conserva propriedades redutores.
– A lactose por hidrólise enzimática produz galactose e glicose.
– A lactose reage com a fenil-hidrazina dando uma osazona característica.
– Por hidrólise da lactosazona obtém-se glucosazona e galactose.

Podemos, então, concluir:

a) a lactose é um glico-galactosídio
b) a lactose é um galacto-glicosídio
c) a lactose não é nem glicosídio nem galactosídio
d) as respostas *a* e *b* são eqüivalentes
e) nenhuma das respostas corresponde à estrutura da lactose

548. (Med. – Santa Casa – 69) A celulose, da mesma maneira que o amido e o glicogênio, é constituída por um grande número de moléculas de glicose. Teoricamente, portanto, ela teria a mesma importância nutricional que aqueles polissacarídios e assim capim e folhas poderiam resolver o problema da fome sobre a face da Terra. Entretanto, tal não se dá porque:

a) as moléculas de glicose na celulose têm na realidade uma pequena diferença estrutural daquelas encontradas no amido, o que impede a absorção pelo intestino humano
b) devido ao seu paladar exigente, o homem prefere passar fome à ingerir capim
c) por uma questão de ordem psicológica, o homem prefere a fome a ingerir alimento que é utilizado por animais inferiores
d) o homem não possui no suco gástrico ou intestinal, enzimas capazes de desdobrar a celulose, pois a ligação glicose-glicose na celulose é diferente da ligação glicose-glicose no amido
e) nenhuma das respostas acima é correta

549. (ITA – 71) O material comumente chamado "nitrocelulose", é um:

a) nitrocomposto
b) nitrosocomposto
c) nitrato
d) nitrito
e) nenhuma das alternativas anteriores

550. (FEI – 67) O amido é:

a) glicerídio
b) carbohidrato
c) heterosídio

551. (CESCEM – 73) O amido é um polímero orgânico constituído de cadeias de:

a) aminoácidos
b) hexoses
c) ésteres de glicerol com ácidos graxos
d) hidrocarbonetos insaturados
e) álcoois superiores insaturados

552. (Med. – UFRJ – 69) Qual a ose constitutiva da molécula do amilo:

a) glicose b) manose c) galactose d) frutose e) arabinose

553. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Uma das diferenças entre o amido e o glicogênio é que:

a) o índice de iôdo do glicogênio é mais elevado
b) o índice de iôdo do amido é mais elevado
c) o amido reage com o iôdo, a quente, dando cor azul
d) o peso molecular do amido é, em média, bem maior
e) o glicogênio é muito mais ramificado

554. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Um oligossacarídio é polímero de glicose e tem um peso molecular igual a 1800. Se hidrolizarmos completamente um mol deste sacarídio, quantos moles de glicose se formarão?

a) 8 b) 9 c) 10 d) 11 e) nenhuma das respostas

555. (Med. – Santo Amaro – 71) Em relação aos glúcides são feitas as afirmativas que se seguem, das quais *uma não é correta*. Assinale-a:

a) a mutarrotação é um fenômeno comum a todos os monossacárides
b) todos os dissacárides redutores possuem grupamentos carbonílicos livres
c) a sacarina é um glúcide não redutor
d) o glicogênio é um polímero da glicose com cadeia ramificada
e) nem todos os glúcides pertencentes à família D são dextrógiros

CAPÍTULO 24 – POLÍMEROS

556. (Med. – GB – 66) A substância fundamental, passível de polimerização, chama-se:

a) epímero
b) molde
c) substrato
d) suporte
e) monômero

557. (CICE – RJ – 67) A associação de moléculas orgânicas leves para formar moléculas mais pesadas, com formação de ligações entre átomos de carbono de diferentes moléculas, e libertação, geralmente, de moléculas d'água (ou de outras moléculas mais simples), é uma conceituação de:

a) polimerização
b) hidrólise
c) condensação
d) dissociação eletrolítica
e) nenhuma das respostas anteriores

558. (CESCEM – 72) Abaixo estão relacionados alguns álcoois e ácidos carboxílicos:

álcoois		*ácidos carboxílicos*	
I)	etanol	IV)	m-benzenodióico
II)	n-butanol	V)	p-benzenodióico
III)	1, 2 - etanodiol	VI)	o-benzenodióico

Quais destas substâncias poderão, em reações de condensação (álcool + ácido), dar origem a um polímero linear com cadeia mais longa?

a) I e V
b) II e IV
c) III e VI
d) II e VI
e) III e V

559. (EE São Carlos – 68) O polietileno é um produto de polimerização cuja matéria prima é o:

a) etano
b) propileno
c) propeno
d) eteno
e) nenhuma das respostas anteriores

560 (Fac. Nac. Med. – RJ – 68) O monômero do polietileno pode ser obtido do etanol por:

a) oxidação
b) redução
c) desidratação
d) desidrogenação
e) polimerização

561. (Eng. – São José dos Campos – 72) O nylon é um plástico obtido pela polimerização de:

a) hidrocarbonetos insaturados
b) ácido carboxílico e amina
c) uréia e amina
d) nenhuma das respostas anteriores

562 (ITA – 71) Qual dos polímeros abaixo contém nitrogênio na sua estrutura?

a) nylon
b) teflon
c) poliestireno
d) polietileno
e) bakelite

563. (Biomédicas – UFRJ – 71) A resina baquelita resulta da condensação do par de monômeros:

a) uréia e formaldeído
b) fenol e formaldeído
c) ácido tereftálico e glicol
d) ácido adípico e hexametilenodiamina
e) nenhuma das respostas

564. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Um material que vem sendo empregado cada vez mais na indústria, na tecnologia, na ciência e mesmo na medicina é o teflon, que é um polímero de:

a) isopreno
b) etileno
c) tetrafluoroetileno
d) monofluoroetano
e) difluoroetano

565. (Med – Santa Casa – 68) Durante a segunda guerra mundial, o poderio bélico da Alemanha foi em boa parte devido ao grande avanço das pesquisas químicas daquele país. Químicos alemães, liderados por J.W. Reppe, conseguiram produzir borracha sintética utilizando:

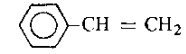
a) glicose que pode ser sintetizada facilmente
b) ácidos graxos saturados obtidos de animais
c) proteínas vegetais obtidas da soja
d) acetileno produzido a partir do carbono, óxido de cálcio e água
e) hidrocarbonetos obtidos do petróleo

566. (Univ. Fed. Fluminense – 68) A polimerização do buta-di-eno com 20% de stireno obtém-se:

a) essência de laranja artificial
b) um elastômero
c) gasolina sintética
d) uma ebonite
e) um fixador para perfumes

567. (ITA – 71) Certo polímero muito utilizado é formado de moléculas $CH_3(CH_2)_nCH_3$. Este polímero é chamado:

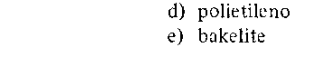
a) nylon
b) poliestireno
c) buna-S
d) teflon
e) nenhuma das alternativas citadas

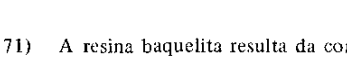
568. (PUC – SP – 71) A polimerização do composto  dá origem a um plástico importantíssimo denominado:

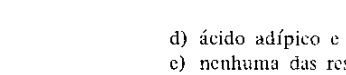
a) polietileno
b) cloreto de polivinila
c) poliestireno
d) poliéster
e) poliacrilonitrila

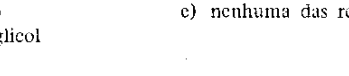
569. (ITA – 67) Ordenando a 2ª coluna com a 1ª:

a) $H_2C = CH_2$ (1) nylon-6

b)  (2) poli-etileno

c)  (3) poli-estireno

d)  (4) cloreto de poli-vinila (PVC)

e)  (5) borracha sintética

Teremos:

a) 1, 4, 5, 3, 2
b) 3, 5, 2, 4, 1
c) 2, 1, 5, 4, 3
d) 4, 3, 2, 1, 5
e) 5, 2, 3, 4, 1

570. (ITA - 73) PVC é abreviação de:

a) carbono grafítico obtido por pirólise no vácuo
b) poli-carbonato de vinila
c) pirovanadato de carbono
d) poli-cloreto de vinila
e) poli-carbeto de vanádio

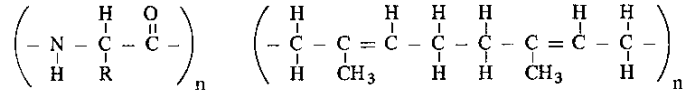
571. (Med. – Santa Casa – 73) A reação de polimerização entre moléculas dos tipos:

$$HOOC - (CH_2)_n - COOH \quad e \quad H_2N - (CH_2)_n - NH_2$$

pode originar:

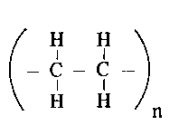
a) poliaminas
b) poliamidas
c) poliálcoois
d) policetonas
e) polialdeídos

(CESCEM – 73) As duas questões abaixo referem-se às seguintes fórmulas estruturais, nas quais *n* representa um número elevado:

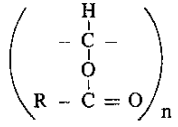


(A)

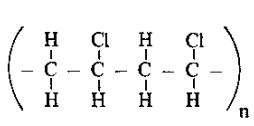
(B)



(C)



(D)



(E)

572. A fórmula estrutural que corresponde ao polietileno é:

a) A b) B c) C d) D e) E

573. A fórmula estrutural que corresponde à borracha natural é:

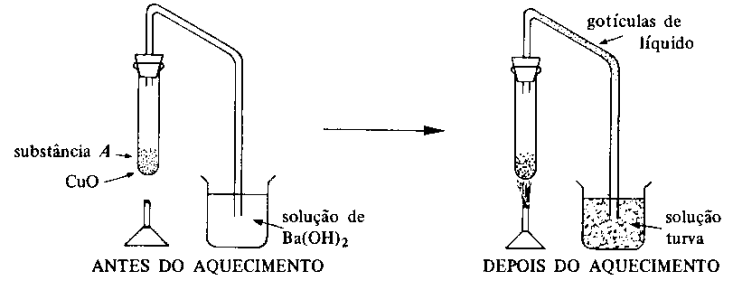
a) A b) B c) C d) D e) E

CAPÍTULO 25 – ANÁLISE ORGÂNICA

574. (ITA – 73) Uma amostra de 7,5 g de um hidrocarboneto ocupa um volume de 5,6 litros nas CNTP. Podemos concluir que esse hidrocarboneto corresponde a um:

a) alcano b) alceno c) alcino d) ciclano e) cicleno

575. (Univ. Minas Gerais – BH – 70) Realizou-se a experiência representada pelos desenhos abaixo:



A afirmativa mais completa referente às observações feitas é:

a) a substância *A* contém halogênio
b) a substância *A* contém hidrogênio
c) a substância *A* contém carbono e oxigênio
d) a substância *A* contém carbono e hidrogênio
e) a substância *A* contém carbono

576. (CESCEM – 73) O produto gasoso obtido da combustão total de 0,010 mol de um certo ácido carboxílico, ao passar por uma solução aquosa de hidróxido de cálcio, formou 16,0 g de carbonato de cálcio.
Supondo-se que a molécula deste ácido seja um dímero, qual o número de átomos de carbono contidos no monômero?

a) 4 b) 8 c) 12 d) 16 e) 20

577. (CESCEM – 70) Um ensaio qualitativo para a verificação da presença de certo elemento em amostras orgânicas desconhecidas é o teste de Beilstein. Ele consiste em por um fio de cobre limpo em contato com a amostra e depois introduzir o fio de cobre na chama de um bico de Bunsen. Infere-se a presença de:

a) sódio se a chama ficar verde-azulada
b) halogênio se a chama ficar verde-azulada
c) oxigênio se a chama ficar amarelada
d) nitrogênio ou fósforo se a chama ficar fuliginosa
e) mercúrio se a chama ficar esbranquiçada

578. (ESQ Oswaldo Cruz – 67) A pesquisa do nitrogênio nas substâncias orgânicas é feita com segurança acusando-o na forma final de:

a) hidrazina
b) nitreto de cálcio
c) ferrocianeto
d) óxido de nitrogênio

579. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Na determinação de proteínas pelo processo de Kjeldahl, multiplica-se o resultado (expresso em nitrogênio) por 6,5, porque:

a) é uma resolução legal internacional
b) o nitrogênio representa 6,25% da proteína
c) o nitrogênio representa 6,25 X 14 = 87,5, isto é, 87% da proteína
d) o nitrogênio representa, em média, 16% da proteína
e) nenhuma das respostas acima

580. (Med. – Santa Casa – 68) Uma amostra de líquido puro é colocada em recipiente de platina pesando 1,078. O recipiente é novamente pesado acusando agora 1,152 gramas e é colocado em aparelho especial que contém tubos para a absorção de CO_2 e de H_2O, onde a amostra é aquecida. Após o aquecimento o tubo de absorção de CO_2 que pesava 10,950 gramas passou a ter 11,082 gramas e o tubo de absorção de H_2O passou de 12,866 gramas para 12,920 gramas. Qual a porcentagem de carbono e hidrogênio da amostra? H = 1; C = 12; O = 16

a) C = 48,6%; H = 8,16%
b) C = 59,9%; H = 12,9%
c) C = 25,4%; H = 4,3%
d) C = 38,5%; H = 2,1%
e) C = 61,4%; H = 2,5%

(PUC – SP – 70) Esta explicação se refere às duas questões seguintes.

O gás obtido de 0,300 g de uma proteína, pelo processo de Kjeldahl (dosagem de nitrogênio), foi recolhido em 60 ml de solução 0,10 N de H_2SO_4, necessitando-se 20 ml de solução 0,10 N de NaOH para neutralizar o excesso de ácido. Pergunta-se:

581. O gás obtido pelo processo de Kjeldahl é:

a) nitrogênio
b) amoníaco
c) hidrazina
d) metilamina
e) óxido de nitrogênio

582. A porcentagem de nitrogênio na proteína examinada é: (H = 1; N = 14)

a) 10,5% b) 13,8% c) 15,4% d) 18,7% e) 21,0%

583. (Fac. Ciências Médicas – GB – 68) Um composto formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, contém 68,8% de carbono, 4,9% de hidrogênio. Sua fórmula empírica é: (H = 1; C = 12; O = 16)

a) C_3H_3O
b) C_4H_3O
c) $C_6H_5O_2$
d) $C_7H_6O_2$
e) nenhuma das fórmulas anteriores

584. (Biomédicas – UFRJ – 71) A análise centesimal de determinada substância forneceu o seguinte resultado:

C = 40% H = 6,66% O = 53,34% (por diferença).

Qual das substâncias abaixo poderia ser a analisada:

a) etanol
b) etanal
c) etanóico
d) metano-oxi-metano
e) nenhuma delas

C = 12
H = 1
O = 16

585. (CESCEM – 65) Um certo composto consiste de $1,21 \cdot 10^{23}$ átomos de carbono, $3,62 \cdot 10^{23}$ átomos de hidrogênio e $6,02 \cdot 10^{22}$ átomos de oxigênio. A sua fórmula mais simples é:

a) C_2H_6O b) CH_3O c) $C_3H\ O_2$ d) CHO e) CH_2O

586. (CESCEM – 70) No estudo de certa substância nova, pura, em virtude dos exames já efetuados, ficou estabelecido que sua fórmula bruta deve ser $C_6H_{13}O$ ou $C_6H_{12}O$. Qual das alternativas abaixo é a mais indicada para dirimir esta dúvida:

a) efetuar uma análise elementar muito mais precisa
b) determinar o peso molecular pelo método crioscópico
c) verificar se a substância é um álcool ou não
d) obter o espectro de emissão desta substância
e) verificar se a substância é saturada ou não, isto é, se ela tem ligações $-C=C-$ ou $-C\equiv C-$

587. (Biomédicas – Univ. GB – 71) 0,5 mol de uma substância de fórmula geral igual a $C_nH_{2n+1}COOH$ contém 6 gramas de hidrogênio. Quantos carbonos tem esta substância? (H = 1; C = 12; O = 16)

a) 5 carbonos
b) 6 carbonos
c) 7 carbonos
d) 8 carbonos
e) nenhuma das respostas

588. (Fac. Ciências Médicas – GB – 68) A oxiemoglobina, uma proteína do sangue, contém 0,335% de ferro. Parece certo, devido a outras evidências, que existem 4 átomos de ferro na molécula. Seu peso molecular seria então: (Fe = 56)

a) 66567,1 b) 66573,2 c) 6656,7 d) 66626,8 e) 16656,7

589. (CESCEM – 70) Qual é a massa molecular mínima do sal di-sódico de um ácido dicarboxílico sabendo que nesse sal e porcentagem em massa do sódio é de 31%?

Na = 23

a) 296 b) 148 c) 100 d) 74 e) 31

590. (Eng – São José dos Campos – 72) Uma substância orgânica nas condições normais de pressão e temperatura é 30 vezes mais densa que o hidrogênio. Quando 0,407 g desta substância é queimada completamente produz 0,895 g de CO_2 e 0,488 g de H_2O. Por oxidação parcial é transformada em aldeído. O nome desta substância é: (H = 1; C = 12; O = 16)

a) etano b) etanol c) 1-propanol d) 2-propanol

591. (CESCEM – 71) A análise elementar de um hidrocarboneto forneceu como fórmula mínima C_3H_5 e a determinação do seu peso molecular correspondeu a 82. A hidrogenação total do composto mostra que ele adiciona 1 mol de hidrogênio por mol. Apenas com estas informações pode-se afirmar que:

a) o composto é um monoalceno
b) o composto é um cicloalceno
c) o composto é um dialceno
d) o composto é um alcino
e) não é possível chegar a uma conclusão

592. (CESCEM – 70) Na determinação do peso molecular do ácido fórmico, de fórmula mínima CH_2O_2, pelo método da medida da densidade do vapor, foi obtido o valor 70. Conclui-se daí que:

a) o vapor do ácido fórmico apresenta elevado grau de dissociação iônica
b) ácido fórmico se decompõe apreciavelmente ao se vaporizar
c) possivelmente existem moléculas de fórmula bruta $C_2H_4O_4$ no vapor
d) $\frac{46}{70} \times 100\%$ representa a porcentagem de moléculas $(CH_2O_2)_2$ existentes no vapor
e) a determinação deve estar errada porque o peso molecular CH_2O_2 é 46.

593. (CESCEM – 68) A análise de um certo composto mostrou que ele contém 14,4% de hidrogênio e 85,6% de carbono. Qual das afirmações seguintes é a mais correta acêrca deste composto, com base *exclusivamente* nos dados acima: (H = 1; C = 12)

a) é um hidrocarboneto aromático
b) sua fórmula empírica é CH_2
c) sua fórmula molecular é C_2H_4
d) seu peso molecular é 28
e) contém uma tripla ligação

594. (Univ. Fed. Fluminense – 69) Um hidrocarboneto contém 85,4% de carbono. Qual dos seguintes hidrocarbonetos será: (H = 1; C = 12)

a) 2, 2 - dimetil - butano
b) hexino
c) benzeno
d) metil - ciclo - pentano
e) ciclo - hexano

595. (Med. – Santos – 70) A composição centesimal de uma substância é
(H = 1; C = 12; N = 14)

C = 66,67%, H = 7,41% e N = 25,92%.

Com base nos dados acima, podemos afirmar que:

a) a substância é uma amina aromática
b) sua fórmula molecular pode ser $C_6H_8N_2$
c) a substância contém uma dupla ligação
d) sua fórmula mínima é C_3H_6N
e) os dados são insuficientes para qualquer uma das afirmativas acima

596. (Fac. Ciências Médicas – GB – 70) Coloquei 10 ml de uma solução 0,1 M de um ácido orgânico em um recipiente graduado. Adicionei, em seguida, o volume necessário de uma solução 0,1 N de NaOH para neutralizar aquele ácido. Acrescentei mais 20 ml de água para obter uma solução 0,02 M do sal.
Assinale, dentre os abaixo citados, qual o que teria condições de ser o ácido em questão.
(H = 1; C = 12; O = 16)

a) oxálico b) cítrico c) benzóico d) acético e) nenhum deles

597. (Biomédicas – Univ. GB – 71) Em um laboratório foi preciso fazer-se uma solução neutra de sulfato de benzilamina 0,1 M. Conseguiu-se isto juntando-se 1,07 g de benzilamina com 5 ml de ácido sulfúrico 2 N e diluindo-se a um volume final de 100 ml com H_2O. Se usássemos um ácido sulfúrico 0,2 N, obteríamos uma solução de sulfato de benzilamina com a mesma concentração, juntando: (H = 1; C = 12; N = 14)

a) 1,07 g de benzilamina + 5 ml do ácido + H_2O q.s.p. 100 ml
b) 1,07 g de benzilamina + 5 ml do ácido + H_2O q.s.p. 10 ml
c) 0,107 g de benzilamina + 5 ml do ácido + H_2O q.s.p. 100 ml
d) 10,7 g de benzilamina + 50 ml do ácido + H_2O q.s.p. 100 ml
e) nenhuma das respostas

598. (CESCEM – 72) Se uma amostra de 7,0 g de um hidrocarboneto gasoso ocupa um volume de 5,6 litros nas CNTP, podemos concluir que esse hidrocarboneto corresponde a: (H = 1; C = 12)

a) alcano b) alceno c) alcino d) ciclodieno e) ciclotrieno

599. (ITA – 72) Qual das substâncias abaixo, quando no estado gasoso, necessita de maior volume de ar, por litro, para sofrer combustão completa. Esses volumes são medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão.

a) metano b) propano c) éter etílico d) acetileno e) benzeno

600. (Esc. Médica – RJ – 71) A cromatografia em papel dos aminoácidos depende de:

a) partição entre dois solventes
b) troca iônica
c) adsorção
d) anaforese
e) teor de íons cromato

RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS E TESTES

CAPÍTULO 1 – ÁTOMO DE CARBONO CADEIAS CARBÔNICAS RADICAIS ORGÂNICOS

1) d 2) b 3) b 4) 5 5) e 6) a 7) c 8) a
9) homogênea 10) homogênea 11) heterogênea
12) heterogênea 13) heterogênea 14) homogênea
15) ramificada 16) normal 17) normal
18) normal 19) insaturada 20) saturada
21) insaturada 22) heterocíclica 23) homocíclica
24) homocíclica 25) n-propil e isopropil 26) metil, metil, isopropil e sec-butil
27) benzil 28) fenil
29) sec-butil 30) p-toluil 31) β-naftil
32) m-toluil + fenil 33) e 34) a

CAPÍTULO 2 – FUNÇÕES ORGÂNICAS

1) C_nH_{2n+2} C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} e C_nH_{2n-6} 2) C_nH_{2n-4}
3) aspecto estrutural:
álcool → OH ligado a carbono saturado.
fenol → OH ligado diretamente ao anel benzênico.
aspecto químico:
álcool → o H do OH praticamente é não ionizável na água.
fenol → o H do –OH é ionizável na água (caráter ácido).

4) H $H-C(=O)-H$ $H_3C-C(=O)-CH_3$

5) fenol 6) álcool 7) enol 8) cetona
9) éter 10) éster 11) álcool-amida 12) anidrido de ácido
13) dicetona 14) amino-ácido 15) amina terciária 16) amida
17) organo-metálico (Grignard) 18) c 19) c 20) d

CAPÍTULO 3 – ISOMERIA

1) Os isômeros possuem fórmulas planas diferentes.
Os isômeros possuem a mesma fórmula plana e a distinção só pode ser feita através de fórmulas espaciais (modelos).
2) funcional, (tautomeria), metameria, de cadeia e de posição.
3) É a mistura de tautômeros em equilíbrio dinâmico.
4) 5 isômeros
5) 3 isômeros planos.
6) $H_3C-C(OH)(H_2)-CH_2$ $H_3C-C(OH)(H)-CH_3$
7) $H_3C-O-C(H_2)-C(H_2)-CH_3$ $H_3C-O-C(H)(CH_3)-CH_3$

8) tautomeria 9) metameria 10) posição
11) funcional 12) posição 13) posição
14) a 15) a 16) d 17) c 18) e 19) e 20) e 21) c 22) a
23) isomeria cis-trans { geométrica e bayeriana
e
isomeria óptica
24) É aquele caso onde as *estruturas geométricas espaciais* desses compostos são totalmente diferentes, embora eles tenham a mesma fórmula plana. Aparece no caso do composto

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} \qquad R_1 \neq R_2 \quad e \quad R_3 \neq R_4$$

25) É a isomeria onde temos diferentes geometrias espaciais com cadeia cíclica.
26) cis 27) cis 28) trans 29) não possui 30) trans
31) cis 32) não é nem cis nem trans 33) não 34) não
35) não 36) sim 37) não 38) não 39) sim
40) sim 41) não 42) não 43) sim 44) não
45) buteno-2
46) Refração é o desvio da trajetória da luz quando ele passa de um meio para o outro.
Desvio do p.l.p. é apenas rotação do plano de propagação da luz.
47) reflexão, refração e polaróide.
48) espato da Islândia e bálsamo de Canadá.
49) é aquela capaz de desviar o p.l.p.
50) é o carbono saturado ligado a 4 radicais diferentes.
51) d desvia o p.l.p. no sentido horário
ℓ desvia o p.l.p. no sentido anti-horário
racêmica – é a mistura de 50% de d e 50% de ℓ que sejam enantiomorfos.
52) ativos → 4
racêmicos → 2
53) Nos alênicos:

$$\begin{matrix} H \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C=C=C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$$ pentadieno - 2, 3

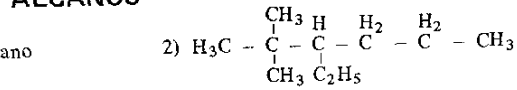
54) mecânico, biológico e químico
55) É a mudança do poder rotatório específico pela substituição de um radical do C*.
56) e 57) e 58) b 59) a 60) c 61) a

CAPÍTULO 4 – MECANISMOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

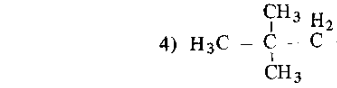
1) a 2) e 3) c 4) c 5) a 6) d 7) b
8) $H_2C=C(H)-CH_3 + H^+ \longrightarrow H_3C-C^{\oplus}(H)-CH_3$ (íon carbônio)
(adição eletrófila)
9) $H_3C-C(=O)-CH_3 + :CN^- \longrightarrow H_3C-C(CN)(O^-)-CH_3 \xrightarrow{H^+} H_3C-C(C\equiv N)(OH)-CH_3$ (cianidrina)
A reação é nucleófila porque o primeiro ataque à cetona é feito pelo grupo nucleófilo ($:C\equiv N^-$).
10) É uma reação de substituição onde a velocidade de reação só depende da concentração de um dos reagentes.
11) Nas reações S_N2 com carbono assimétrico.

CAPÍTULO 5 – ALCANOS

1) 2, 3 - dimetil - pentano

2) 

3) metil-propano

4)  2, 2 - dimetil - butano

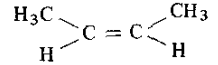
5) 2, 3 - dimetil - butano

6) $C_3H_8 + 5\,O_2 \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$

7) c 8) d 9) d 10) b

CAPÍTULO 6 – ALCENOS

1) C_nH_{2n} – ciclanos 2) 2 - metil - buteno - 1

3) ciclobutano e metil-ciclopropano 4) buteno-2 

5) Na desidratação dos álcoois o –OH sai com o H vizinho do carbono menos hidrogenado.

6) buteno-2 7) Nas reações de adição o H vai para o carbono mais hidrogenado.

8) metil - buteno - 2 9) a 10) d 11) b 12) e

CAPÍTULO 7 – ALCINOS

1) 3 - metil - pentino - 1

2) alcino verdadeiro – tem H no carbono da tripla.
alcino falso – não tem H no carbono da tripla.

3) $HC \equiv C - CH_3 + 2\,HCl \longrightarrow H_3C - \underset{Cl}{\overset{Cl}{C}} - CH_3$ (2, 2 - dicloro-propano)

4) $CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2\uparrow$

$CaO + 3\,C \xrightarrow{\Delta\Delta} CaC_2 + CO\uparrow$

$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + HC \equiv CH\uparrow$

5) $H_3C - C \equiv CH + AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow H_3C - C \equiv C - Ag + NH_4NO_3 + H_2O$

$H_3C - C \equiv C - CH_3 + AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow$ ~~⟶~~

6) e 7) c 8) d 9) b 10) e 11) d

CAPÍTULO 8 – ALCADIENOS

1) duplas acumuladas, duplas conjugadas e duplas isoladas.

2) $H_2C = \underset{H}{\overset{H}{C}} - C = CH_2$ (eritreno) butadieno - 1, 3

3) $H_2C = \underset{H}{\overset{H}{C}} - C = CH_2 + HBr \longrightarrow H_3C - \underset{Br}{\overset{H}{C}} = \underset{H}{\overset{H}{C}} - CH_2$

4) $(C_5H_8)_n$ 5) c

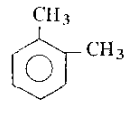
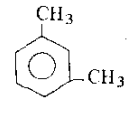
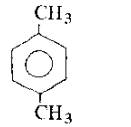
CAPÍTULO 9 – CICLANOS

1) b 2) a) metil - ciclopropano b) 1, 1, 3 - trimetil - ciclohexano

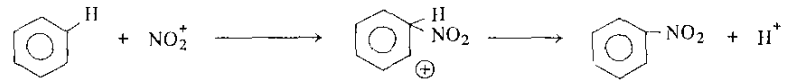
3) c 4) cadeia 5) c 6) d

CAPÍTULO 10 – HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

1) 1 - metil - 3 - etil - benzeno

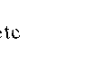
2)    (xilenos)

o-dimetil benzeno m-dimetil benzeno p-dimetil benzeno

3) 

4)

5) o - p - { – Cl, – OH, – NH_2, etc

m { – NO_2, – SO_3H, –  , etc

6) É aquele radical que ligado à cadeia carbônica dificulta a entrada de um novo radical. Exemplo: os meta-dirigentes como o – NO_2 dificulta a entrada do novo grupo – NO_2; logo ele é um radical desativante.

7) Compostos aromáticos. 8) b 9) c 10) a 11) e 12) d

CAPÍTULO 11 – ÁLCOOIS

1) $CH_3CH_2CH_2\overset{\alpha}{C}H_2CH_2OH$	pentanol - 1	butil - carbinol	prim.
$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	pentanol - 2	metil - propil - carbinol	secund.
$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$	pentanol - 3	dietil - carbinol	secund.
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	3 - metil – butanol - 1	isobutil - carbinol	prim.
$(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$	3 - metil – butanol - 2	metil - isopropil - carbinol	secund.
$(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$	2 - metil – butanol - 2	dimetil - etil - carbinol	terc.
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	2 - metil – butanol - 1	sec - butil - carbinol	prim.
$(CH_3)_3CCH_2OH$	2, 2 - dimetil – propanol - 1	terc - butil - carbinol	prim.

2) a) 2, 3 - dimetil – butanol - 2 | dimetil - isopropil - carbinol | terc.
b) 2, 3, 5 - trimetil – hexanol - 3 | metil - isopropil - isobutil - carbinol | terc.
c) propen - 2 – ol - 1 | vinil - carbinol | prim.
d) 3 - metil – pentadiin - 1, 4 – ol - 3 | metil - dietinil - carbinol | terc

3) a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + NaBr$

b) $CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_3 + NaBr + H_2O$

4) $CH_2 = CH - CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$ (regra de Markownikoff)

5) a) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{oxid.} CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} \xrightarrow{CH_3MgX} CH_3 - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OMgX}{|}}{C}} - CH_3 \xrightarrow{H_2O}$

$\longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 + Mg(OH)X$

b) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{CH_2 = O} H - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OMgBr}{|}}{C}} - CH_2 - CH_3$

$\xrightarrow{H_2O} HOCH_2 - CH_2 - CH_3 + Mg(OH)Br$

6) Porque um produto petroquímico comum é o propileno $CH_3 - CH = CH_2$; mas o propileno ao ser hidratado dá o propanol - 2, $CH_3 - CH(OH) - CH_3$, de acordo com a regra de Markownikoff.

7) metanol > butanodiol - 1, 4 > butanol - 1 > butano

8) $CH_3OH + Na \longrightarrow CH_3ONa + \frac{1}{2} H_2\uparrow$; $CH_3O^{\ominus}Na^{\oplus}$; metóxido de sódio
$CH_3ONa + H_2O \longrightarrow CH_3OH + NaOH$
Porque a água é um "ácido" mais forte que o metanol.

9) a) $CH_3COOH + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow CH_3COOCH(CH_3)_2 + H_2O$
b) $(CH_3CO)_2O + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow CH_3COOCH(CH_3)_2 + CH_3COOH$
c) $CH_3COCl + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow CH_3COOCH(CH_3)_2 + HCl$

10) Por cálculo estequiométrico obtemos o mol do álcool (88 g). Como o álcool é terciário (teste de Lucas), só poderá ser o álcool amílico terciário.

11) $H_2SO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5O - SO_3H + H_2O$
sulfato ácido de etila

$H_2SO_4 + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2SO_4 + 2\,H_2O$
sulfato neutro de etila (sulfato dietílico)

12) $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta} CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2O$
buteno - 2

OBSERVAÇÃO: O H sai do *carbono menos hidrogenado* (regra de Saytzeff); por isso não se forma o buteno - 1.

$2\,CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 \longrightarrow \underset{\text{éter di - sec - butílico}}{\overset{CH_3 - CH_2}{\underset{CH_3}{\diagdown}}\!\!>\!CH - O - CH\!<\!\overset{CH_2 - CH_3}{\underset{CH_3}{\diagup}}} + H_2O$

13) a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} \underset{\text{butanal ou aldeído butírico}}{CH_3CH_2CH_2CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{butanóico ou ácido butírico}}{CH_3CH_2CH_2COOH}$

b) $CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 \xrightarrow{[O]} \underset{\text{butanona ou metil - etil - cetona}}{CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3} \xrightarrow{[O]}$ nada ou quebra a molécula

c) $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3 \xrightarrow{[O]}$ nada ou quebra a molécula

14) Tanto caráter "ácido" como "básico", embora fraquíssimo. "Ácido" porque pode perder o H^+ em certas reações e "básico" porque adiciona o H^+ de ácidos fortes, formando $R - OH_2^+$.

15) É a maior estabilidade do íon de carbônio terciário formado.

16) a) $CH_3OH + Ca \longrightarrow (CH_3O)_2Ca + H_2\uparrow$
metóxido de cálcio

b) $2\,C_2H_5OH + SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$
sulfato de etila

c) $C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaOH$
etanol

d) ciclopentanona

17) Porque a reação $CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3OH$ se processa com contração de volume, e de acordo com o princípio do deslocamento dos equilíbrios (Le Chatelier), o rendimento da reação aumentará com o aumento de pressão.

18) Veja o esquema e reações no capítulo referente ao etanol. Essas reações interessam aos bioquímicos, pois se processam sob catálise enzimática, produzida pelo microorganismo saccharomyces cerevisae.

19) Veja o capítulo do etanol.

20) Pela hidrólise de óleos e gorduras (por exemplo, sebo de boi). Em cosméticos, como plastificante e no preparo de trinitroglicerina.

CAPÍTULO 12 – FENÓIS

1) a) o - metoxi - fenol (ou guaiacol); b) 2 - isopropil – 5 - metil – fenol (ou timol);
c) p - propenil – fenol

2) Siga as quatro equações dadas para o fenol, admitindo, logo na primeira, que o H_2SO_4 reaja com a posição β do naftaleno.

3) 120 kg (o processo é econômico porque os reagentes que sobram são reaproveitados).

4) O caráter ácido aumenta do fenol, para o o - nitro - fenol e é máximo no 2, 4 - dinitro - fenol, porque o grupo NO_2 tem efeitos –I e –M que atraem, para si, os elétrons do anel e do grupo OH, facilitando assim a dissociação do H^+.

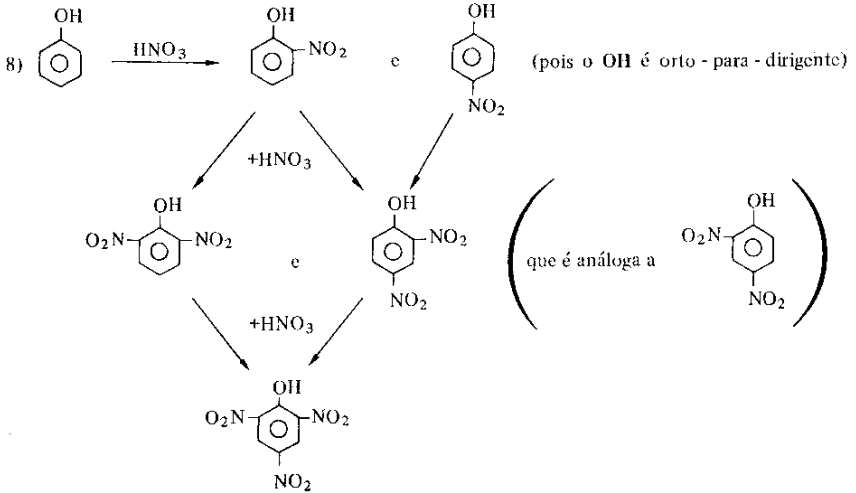
5) Um cresol, sendo um fenol, reagirá (e portanto irá se dissolver) com uma solução aquosa de NaOH e dará coloração com uma solução de $FeCl_3$. O álcool benzílico, como álcool, não terá essas propriedades.

6) Não. Porque os fenóis têm caráter ácido, que os tornam incompatíveis com outros ácidos.

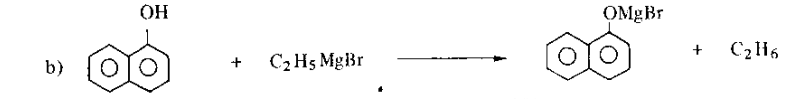
7)
p - cresolato de sódio

acetato de p - cresila

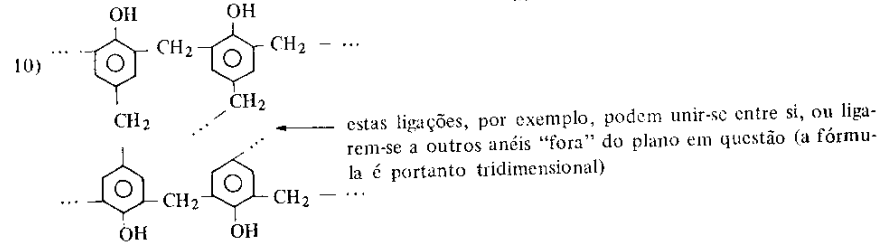
p - cloro - tolueno

8) 
(pois o OH é orto - para - dirigente)

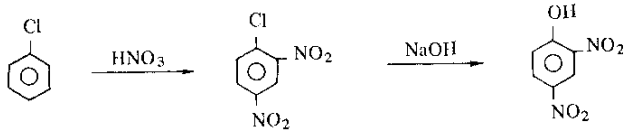
9) a)

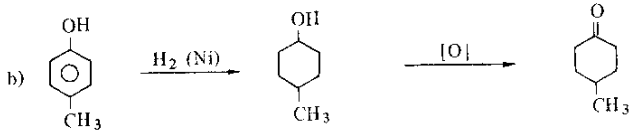
b) 

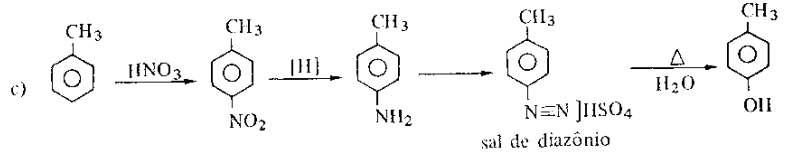
c)

10) 
estas ligações, por exemplo, podem unir-se entre si, ou ligarem-se a outros anéis "fora" do plano em questão (a fórmula é portanto tridimensional)

11) A oxidação é mais fácil. O fenol comum é oxidado pelo ar, em condições ambientes, tornando-se avermelhado. O mesmo fenol só pode ser reduzido a quente e com reagentes especiais (zinco ou hidrogênio).

12) a) 

b) 

c) 
sal de diazônio

13) Vide capítulo correspondente.

14) Mistura de creolatos de sódio e sabão.

15) Em revelação de fotografias

CAPÍTULO 13 – ÉTERES

1) $CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ — metóxi-butano ou éter metil-butílico

$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ — etóxi-propano ou éter etil-propílico

$CH_3 - O - \underset{CH_3}{\overset{}{CH}} - CH_2 - CH_3$ — 2 - metóxi - butano ou éter metil - sec - butílico

$CH_3 - O - CH_2 - \underset{CH_3}{\overset{}{CH}} - CH_3$ — 1 - metóxi – 2 - metil – propano ou éter metil - isobutílico

$CH_3 - O - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}} - CH_3$ — 2 - metóxi – 2 - metil – propano ou éter metil - terciobutílico

$CH_3 - CH_2 - O - CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ — 2 - etóxi – propano ou éter etil - isopropílico

2) Porque teríamos que partir de uma mistura de etanol e propanol obtendo-se, no final, também uma mistura:

$$\left.\begin{matrix}CH_3CH_2OH\\CH_3CH_2CH_2OH\end{matrix}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{matrix}CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3\\CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3 \leftarrow \text{produto desejado}\\CH_3 - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3\end{matrix}\right.$$

3) a) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{Na} CH_3CH_2CH_2ONa \xrightarrow{CH_3X} CH_3CH_2CH_2 - O - CH_3$

b) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow{HX}$

$$CH_3 - CH_2 - \underset{X}{\overset{}{CH}} - CH_3 \xrightarrow{CH_3ONa} CH_3 - CH_2 - \underset{OCH_3}{\overset{}{CH}} - CH_3$$

c) $2\,CH_3Br + Ag_2O \longrightarrow CH_3 - O - CH_3 + 2\,AgBr$

4) É a reação dos fenóis com diazo-metano:

$$Ar - OH + CH_2N_2 \longrightarrow Ar - O - CH_3 + N_2\uparrow$$

5) Porque reage com o HCl dando um "sal de oxônio":

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 + HCl \longrightarrow \left[C_2H_5 - \underset{H}{\overset{}{O}} - C_2H_5\right]Cl$$

6) a) não reage

b) $C_2H_5 - O - C_2H_5 + 2\,HI \longrightarrow 2\,C_2H_5I + H_2O$

c) não reage

d) $CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3 - \underset{Cl}{\overset{}{CH}} - O - CH_2 - CH_3$

e) $C_2H_5 - O - C_2H_5 + AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5 - O - AlCl_2 + C_2H_5Cl$

7) a) o éter é solúvel em H_2SO_4 concentrado, o octano não

b) o éter não reage com sódio, o álcool sim e liberta H_2

8) Vai se oxidando e produzindo peróxidos (explosivos).

CAPÍTULO 14 – ALDEÍDOS E CETONAS

1) a) 2 - metil – propanal; isobutiraldeído

b) propenal; aldeído acrílico (ou acroleína)

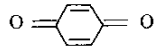
c) etanodial; glioxal

d) butanodiona - 2, 3; diacetila

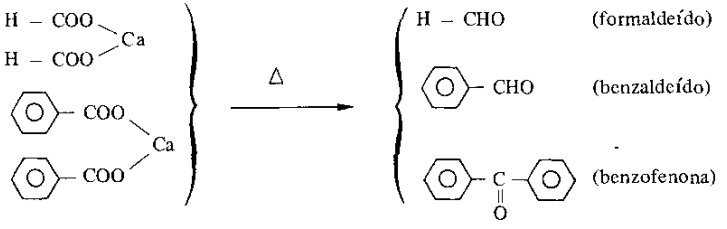
e) p - metil – benzaldeído

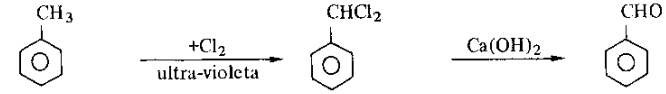
f) tereftalaldeído

2) São dicetonas cíclicas hexagonais com duplas ligações conjugadas, no anel e na carbonila. A quinona comum é



3) Na obtenção de cetonas. Na obtenção de aldeídos o rendimento é menor porque parte do aldeído se oxida a ácido.

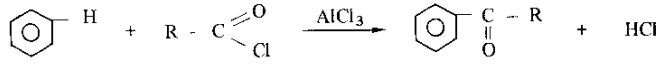
4) 

5) 

(atualmente pode-se oxidar controladamente o tolueno a benzaldeído)

6) Redução controlada de um cloreto de ácido a aldeído, com auxílio de um catalisador especial: Pd + $BaSO_4$.

$$R - C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} + H_2 \longrightarrow R - C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + HCl$$

7) 

8) Por causa da tautomeria:

$$R - CH_2 - C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \rightleftharpoons R - CH = C\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \xrightarrow{Na} R - CH = C\begin{matrix}ONa\\H\end{matrix} + \tfrac{1}{2}H_2\uparrow$$

9) Sim, as reações de oxidação. Os aldeídos oxidam-se facilmente, as cetonas, não.

10) Reativo de Fehling = mistura de solução de $CuSO_4$ e solução de NaOH + tartarato de sódio e potássio

Reativo de Tollens = solução de nitrato de prata amoniacal

São usadas para distinguir aldeídos (dão reação positiva) de cetonas (não reagem).

11) A reatividade é explicada pela polarização $\overset{\oplus}{C} - \overset{\ominus}{O}$

As adições são do tipo nucleófilo, quando um radical negativo ataca o carbono da carbonila, que está positivado.

12) Podemos detectar o acetaldeído pelos reativos de Tollens ou de Fehling. Podemos eliminá-lo, oxidando-o a ácido e transformando o ácido em sal de sódio (reação com NaOH), que precipitará e poderá ser retirado por filtração.

13) a) $CH_3CH_2CH_2C(=O)H \xrightarrow{EtOH} CH_3CH_2CH_2-C(OH)H-OEt \xrightarrow{EtOH} CH_3CH_2CH_2-C(OEt)H-OEt$

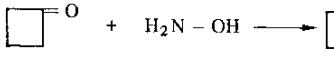
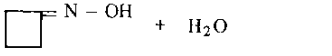
semi-acetal etílico do butanal — acetal dietílico do butanal

b) $CH_3CH_2C(=O)H + NH_2-NH_2 \longrightarrow CH_3CH_2-C(H)=N-NH_2 + H_2O$

hidrazona do propanal

c) $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3 + 3\,NaOBr \longrightarrow CHBr_3 + CH_3CH_2-COONa + 2\,NaOH$

bromofórmio — propionato de sódio

d)  + $H_2N-OH \longrightarrow$  + H_2O

oxima da ciclobutanona

e) $2\,CH_3CH_2CH_2C(=O)H \xrightarrow{OH^-} CH_3-CH_2-CH_2-C(OH)H-CH(CH_2CH_3)-C(=O)H$

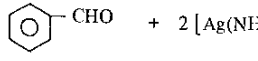
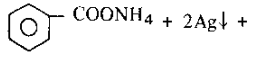
2 - etil – 3 - hidroxi – hexanal

f) $CH_3-C(=O)-CH_3 + H_2N-NH-C(=O)NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C=N-NH-C(=O)NH_2 + H_2O$

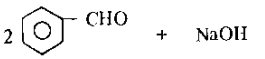
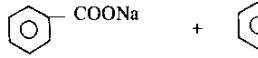
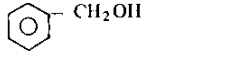
semicarbazona da acetona

g) $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3 + NaHSO_3 \longrightarrow CH_3-C(SO_3Na)(OH)-CH_2-CH_2-CH_3$

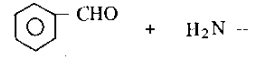
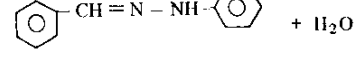
composto bissulfítico da pentanona - 2

h)  + $2\,[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$  + $2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$

benzoato de amônio

i) 2  + $NaOH \longrightarrow$  + 

benzoato de sódio — álcool benzílico

j)  + H_2N-NH- $\longrightarrow$  + H_2O

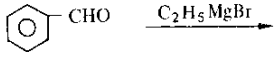
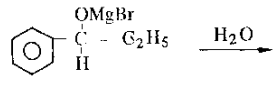
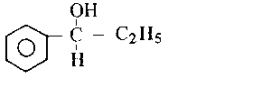
fenil - hidrazona do benzaldeído

14) a) $CH_3CH_2COOH \xrightarrow[ThO_2]{\Delta} CH_3-CH-C(=O)-CH_2-CH_3 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3CH_2-CH(OH)-CH_2CH_3$

b) $2\,CH_3-C(=O)H \xrightarrow{OH^-} CH_3-C(OH)H-CH_2-C(=O)H \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH=CH-C(=O)H + H_2O$

c) basta efetuar a seqüência anterior, e a seguir, hidrogenar o produto obtido, na dupla ligação e na carbonila.

d) $CH_3CHC(=O)H \xrightarrow{PCl_5} CH_3CH_2-CHCl_2 \xrightarrow{OH^-} CH_3-C\equiv CH + 2\,HCl$

e)  $\xrightarrow{C_2H_5MgBr}$  $\xrightarrow{H_2O}$ 

15) É uma solução aquosa contendo cerca de 40% de acetaldeído.

16) É o trímero cíclico do acetaldeído (vide fórmula no capítulo correspondente).

17) $CH_3-C(=O)H \xrightarrow{Cl_2} CCl_3-C(=O)H$

É usado como hipnótico, em anatomia e na produção do DDT.

É o produto obtido pela adição de 1 mol de água a 1 mol do cloral:

$$CCl_3-C(OH)H-OH$$

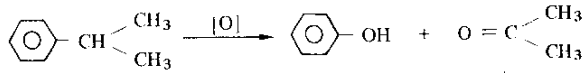
Ao contrário dos hidratos dos aldeídos normais, o cloral é estável devido à presença dos três cloros.

18) A acetona é obtida modernamente por via petroquímica:

$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[Hg^{++}/H^+]{H_2O} CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-C(=O)-CH_3$

propileno — acetona

ou então:



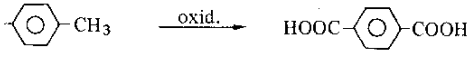
fenol — acetona

CAPÍTULO 15 – ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

1) a) ácido 2 - metil - propanóico; ácido isobutírico (ou ácido dimetil - acético)
b) ácido 2 - butenóico; ácido crotônico
c) ácido 2, 3 - dimetil - butanóico; ácido metil - isopropil - acético (ou ácido α, β - dimetil - butírico)
d) ácido 2, 2 - dimetil - 3 - butenóico; ácido dimetil - vinil - acético
e) ácido 2, 2 - dibromo - propanóico; ácido α, α - dibromo - propiônico

2) a) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2C(=O)H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2COOH$

b) $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[\text{enérg.}]{\text{oxid.}} 2\,CH_3 - CH_2 - COOH$

c) 

d) $CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2MgBr \xrightarrow{CO_2}$

$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2 - COOMgBr \xrightarrow{H^+} CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2 - COOH$

ou ainda:

$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2Br \xrightarrow{NaCN} CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2 - CN \xrightarrow{H_2O}$

$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2 - COOH$

e) $CH_2 = CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3 - CH_2Br$ e recaímos numa das duas alternativas anteriores

f) $CH_3 - \underset{OH}{CH} - CH_3 \xrightarrow{HX} CH_3 - \underset{X}{CH} - CH_3$ por um dos dois caminhos mencionados em (d) chegaremos a $CH_3 - \underset{COOH}{CH} - CH_3$.

g) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_3 - CH_2 - \underset{Cl}{CH} - COOH \xrightarrow{-HCl}$

$CH_3 - CH = CH - COOH$

3) Aumentamos de um átomo de carbono:

$R - X \xrightarrow{Mg} R - MgX \xrightarrow{CO_2} R - COOMgX \xrightarrow{H^+} R - COOH$

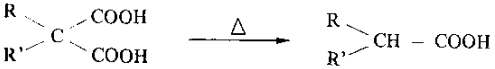
ou ainda:

$R - X \xrightarrow{NaCN} R - CN \xrightarrow{H_2O} R - COOH$

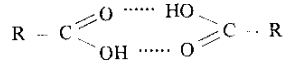
Diminuímos de um átomo de carbono, através das descarboxilações. Método de Dumas:

$R - COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} R - H + Na_2CO_3$

Ou aquecendo ácidos do tipo "malônico"



4) Em igualdade de massa molecular, diremos o seguinte:
- os ésteres R – COOR' não formam "pontes de hidrogênio" e portanto têm os menores pontos de ebulição
- os álcoois R – OH formam "pontes de hidrogênio" e portanto têm pontos de ebulição mais elevados
- os ácidos R – COOH têm "pontes de hidrogênio" e formam "dímeros"



sendo, pois, os compostos de maiores pontos de ebulição, na comparação mencionada

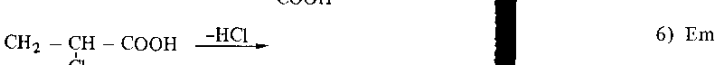
5) A ordem, do mais fraco para o mais forte é:

$CH_3 - CH_2 - COOH$
$CH_3 - COOH$ — efeito indutivo positivo (+I) crescente

$CH_2 = CH - COOH$ — há ressonância da dupla ligação com o $\rangle C = O$

$I - CH_2 - COOH$
$Br - CH_2 - COOH$
$Cl - CH_2 - COOH$
$F - CH_2 - COOH$ — efeito indutivo negativo (–I) crescente

$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ — ressonância nas duas carboxilas

6) Em virtude da ressonância  o oxigênio da carbonila, $\rangle C = O$, apresenta-se "mais saturado" (ou mais estável) que o oxigênio dos aldeídos ou cetonas.

7) a) $CH_3COOH + Na \longrightarrow CH_3COONa + \frac{1}{2} H_2\uparrow$
acetato de sódio

b) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH + 2\,Cl_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CCl_2 - COOH + 2\,HCl$
ácido α, α - dicloro - butírico

c) $H - COOH + C_2H_5MgBr \longrightarrow H - COOMgBr + C_2H_6$
formiato-brometo de magnésio; etano

d) $CH_3CH_2COOH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2COCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$
cloreto de propionila

e) $2\,CH_3COOH + P_2O_5 \longrightarrow (CH_3CO)_2O + 2\,HPO_3$
anidrido acético

f) $(CH_3)_2CH-COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CH-COOC_2H_5 + H_2O$
isobutirato de etila

g) $CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$
cloreto de acetila

8) Pelo OH do ácido e H do álcool:

$R-CO\boxed{O-H + H-O^{*}}R' \longrightarrow R-CO^{*}OR' + H_2O$

sim — não

Foi comprovado usando álcool "marcado" com oxigênio radioativo (O^{18}); este oxigênio permaneceu no éster e não apareceu na água.

9) É a substituição dos H, em posição α, com relação à carboxila, por halogênios. Ela ocorre porque esses H são mais "ativos" dada a sua vizinhança com a carboxila.

10) Porque o ácido fórmico ainda conserva a estrutura de um aldeído $\boxed{H-C(=O)-OH}$

11) Compostos de fórmula geral $R-C(=O)-O-OH$

12) com hidreto de lítio e alumínio ou ácido iodídrico.

13) a) $CH_3-(CH_2)_4-COOH \xrightarrow{NaOH} CH_3-(CH_2)_4-COONa \xrightarrow[NaOH]{fusão} CH_3-(CH_2)_3-CH_3$

b) $CH_3-(CH_2)_4-COOH \xrightarrow{NaOH} CH_3-(CH_2)_4-COONa \xrightarrow{eletrólise} CH_3-(CH_2)_8-CH_3$

c) $(CH_3)_2CH-COOH \xrightarrow[ou\ HI]{LiAlH_4} (CH_3)_2CH-CH_3$

14) $CO + NaOH \xrightarrow[200°C]{10\ atm} H-C(=O)-ONa \xrightarrow{H_2SO_4} H-C(=O)-OH$

15) PVA – acetato de polivinila

CAPÍTULO 16 – DERIVADOS DOS ÁCIDOS

1) a) butanoato de metila; butirato de metila
b) metanoato de 1 - metil - etila; formiato de isopropila
c) propenoato de metila; acrilato de metila
d) bromo - etanoato de etila, bromo - acetato de etila
e) orto - metanoato de metila; orto - formiato de metila
f) ; sulfato de (di) metila
g) ; ortofosfato de (tri) etila
h) cloreto de propanoila; cloreto de propila
i) cloreto de tricloroetanoila; cloreto de tricloroacetila

j) anidrido butanóico; anidrido butírico
k) anidrido etanóico - propanóico; anidrido acético - propiônico

2) a) $CH_3CH_2CH_2COCl + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOCH(CH_3)_2 + HCl$
butirato de isopropila

b) $CH_3CH_2COOAg + C_2H_5Br \longrightarrow CH_3CH_2COOC_2H_5 + AgBr$
propionato de etila

c) $(CH_3CO)_2O + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + CH_3COOH$
acetato de metila — ácido acético

d) $CH_3COOC_2H_5 + CH_3MgI \longrightarrow CH_3-C(OMgI)(OC_2H_5)-CH_3 \longrightarrow$
instável
$\longrightarrow CH_3-C(=O)-CH_3 + Mg(OC_2H_5)I$; $CH_3-C(=O)-CH_3 + CH_3MgI \longrightarrow$
$\longrightarrow CH_3-C(CH_3)(OMgI)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3 + Mg(OH)I$
álcool tercio-butílico ou (2) - metil - propanol - 2

e) $H-COOCH_3 + NH_3 \longrightarrow H-CONH_2 + CH_3OH$
formamida — metanol

f) $CH_3CH_2CH_2COOCH_3 + C_8H_{17}OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2CH_2COOC_8H_{17} + CH_3OH$
butirato de octila — metanol

g) $CH_2(CO)_2O \xrightarrow{CH_3OH} CH_2(COOCH_3)-COOH \xrightarrow{CH_3OH} CH_2(COOCH_3)_2$
succínato ácido de metila — succinato de (di) metila

h) $(CH_3CH_2CO)_2O + HCl \longrightarrow CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2COCl$
ácido propiônico — cloreto de propionila

i) $(COOH)_2 \xrightarrow{PCl_5} (COOH)(COCl) \xrightarrow{PCl_5} (COCl)_2$
monocloreto de oxalila — dicloreto de oxalila

j) $CH_3CH_2COCl + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CONH_2 + HCl$
propionamida

k) $CH_3CH_2CH_2COCl + C_2H_5NH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CONHC_2H_5 + HCl$
N - etil-butiramida

l) $CH_3COCl + Cd(CH_3)_2 \longrightarrow \underset{\text{acetona}}{CH_3 - CO - CH_3} + Cd(CH_3)Cl$

3) a) para o éster metílico do ácido acético:

$CH_3CO|OCH_3 +$

hidrólise: $+ HO|H \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$

etanólise: $+ C_2H_5O|H \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3OH$

amonólise: $+ NH_2|H \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3OH$

b) para anidrido acético:

$CH_3CO|O - COCH_3$

hidrólise: $+ HO|H \longrightarrow 2\ CH_3COOH$

etanólise: $+ C_2H_5O|H \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$

amonólise: $+ NH_2|H \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COOH$

c) para o cloreto do ácido acético:

$CH_3CO|Cl$

hidrólise: $+ HO|H \longrightarrow CH_3COOH + HCl$

etanólise: $+ C_2H_5O|H \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$

amonólise: $+ NH_2|H \longrightarrow CH_3CONH_2 + HCl$

4) Na forma de essências de frutos, óleos, gorduras e ceras.

5) $CH_3COOH + CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3 - COOCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$

$$CH_3COOH + CH_3 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - OH \longrightarrow CH_3COO\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_3 + H_2O$$

A segunda reação é a mais difícil, e dá menor rendimento, porque o excesso de ramificações próximo à carboxila, dificulta a reação por "falta de espaço" (impedimento espacial ou estérico).

6) Com diazometano: $R - COOH + CH_2N_2 \longrightarrow R - COOCH_3 + N_2\uparrow$

7) $R - COOR' + NaOH \longrightarrow R - COONa + R'OH$
(bases fortes)

Sua importância prática reside na reação:

óleos (ou gorduras) + NaOH $\longrightarrow$ sabões + glicerina

8) No malonato de dietila (éster malônico)

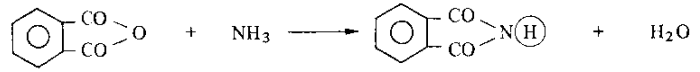
$$(H_2)C\begin{matrix}\nearrow COOC_2H_5\\ \searrow COOC_2H_5\end{matrix}$$

os dois hidrogênios assinalados são muito reativos (têm "caráter ácido"). Isto é aproveitado em inúmeras sínteses, especialmente em laboratório, denominadas *sínteses malônicas.*

10) $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \xrightarrow[\text{fosfato de etila}]{700°C} CH_2 = C = O + CH_4$

$CH_2 = C = O + CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O$

11) São as imidas do ácido ftálico:



O hidrogênio assinalado confere caráter ácido à ftalimida.

12) Reatividade: cloretos > anidridos > ácidos.

13) a) $CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl - COOH \xrightarrow{PCl_5} CH_2Cl - COCl$

b) $(CH_3CH_2CH_2CO)_2O \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$

c) $CH_3COOH \xrightarrow{ROH} CH_3COOR \xrightarrow{CH_3MgX} CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \xrightarrow[H_2O]{CH_3MgX}$

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3$$

14) 2,2 gramas

15) O ácido butírico, sendo ácido, é solúvel em soluções aquosas diluídas de NaOH (até em $NaHCO_3$), pois formará o sal, que é solúvel em água. Isto não ocorre com o acetato de etila (sua hidrólise exigirá solução concentrada de NaOH, aquecimento e tempo).

CAPÍTULO 17 – COMPOSTOS HALOGENADOS

1) $CHCl_2 - CH_2 - CH_3$ — 1, 1 - dicloro – propano

$CH_3 - CCl_2 - CH_3$ — 2, 2 - dicloro – propano

$CH_2Cl - CHCl - CH_3$ — 1, 2 - dicloro – propano

$CH_2Cl - CH_2 - CH_2Cl$ — 1, 3 - dicloro – propano

2) a) 2 - bromo – propano; brometo de isopropila
b) 1 - cloro - 2 - metil – propano; cloreto de isobutila
c) diclorometano; cloreto de metileno
d) tetraclorometano; tetracloreto de carbono
e) difluor - dicloro – metano; freon - 1, 2
f) cloro - eteno; cloreto de vinila
g) 1 - bromo - propeno - 2; brometo de alila
h) 1 - bromo – 4 - metil – ciclohexano
i) clorometil - benzeno; cloreto de benzila

3) a) $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 + SOCl_2 \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$

b) $(CH_3)_2CH - CH_2OH + HBr \longrightarrow (CH_3)_2CH - CH_2Br + H_2O$

ou $\longrightarrow H_2O + (CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow{+HBr} (CH_3)_2(CH_3)C-Br$

c) $CH_3 - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_2Cl + HCl$

A reação prossegue com substituição progressiva de outros hidrogênios.

d) $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow[Fe]{\Delta} C_6H_5Cl + HCl$

e) $CH_2=CH-CH_2-CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3-CH(Br)-CH_2-CH_3$

f) $CH_3-CH_2-CH_2Cl + NaI \xrightarrow{\text{acetona}} CH_3-CH_2-CH_2I + NaCl$

4) Os pontos de ebulição crescem na ordem:

$$\underset{(PM=16)}{CH_4} < \underset{(50)}{CH_3Cl} < \underset{(64)}{C_2H_5Cl} < \underset{(86)}{C_6H_{14}} < \underset{(46)}{C_2H_5OH}$$

As quatro primeiras são substâncias "normais", isto é, que não apresentam "associação molecular"; por isso, seus pontos de ebulição aumentam "normalmente", à medida que aumentam seus pesos moleculares. Já o etanol, aparece em último lugar porque suas moléculas se associam fortemente, devido às pontes de hidrogênio.

5) As densidades aumentam na ordem: $C_4H_9F < C_4H_9Cl < H_2O < CCl_4 < CH_2I_2$

6) Os haletos de alquila são muito reativos porque o halogênio é muito mais eletronegativo que o carbono e, por isso, provoca uma forte polarização e até mesmo uma fraca dissociação da molécula:

$$R^{+\delta} \rightarrow \quad Cl^{-\delta}$$

Os haletos de arila são menos reativos porque a polarização anterior é "contrabalançada" pela ressonância de um par eletrônico livre do halogênio, com o próprio anel aromático.

7) a) $CH_3Br + CH \equiv CNa \longrightarrow CH \equiv C-CH_3 + NaBr$
propino (hidrocarboneto)

b) $CH_3-CH(Br)-CH_3 + NaCN \longrightarrow CH_3-CH(CN)-CH_3 + NaBr$
cianeto de isopropila (nitrila)

c) $C_2H_5Cl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + NaCl$
acetato de etila (éster)

d) $C_2H_5I + CH_3OK \longrightarrow C_2H_5-O-CH_3 + KI$
éter metil - etílico (éter)

e) $C_6H_5CH_2Br + NaSH \longrightarrow C_6H_5CH_2SH + NaBr$
tioálcool benzílico (tiol)

f) $CH_3-CCl_2-CH_3 + 2\,NaOH\,(aq) \longrightarrow [CH_3-C(OH)_2-CH_3] + 2\,NaCl$
(instável)
$\downarrow$
$CH_3-CO-CH_3 + H_2O$
acetona comum (cetona)

g) $CH_3-CCl_2-CH_3 + 2\,KOH\,(alc) \longrightarrow CH \equiv C-CH_3 + 2\,KCl + 2\,H_2O$
propino (hidrocarboneto)

h) $CH_3Br + C_6H_5Br + 2\,Na \longrightarrow C_6H_5CH_3 + 2\,NaBr$
tolueno (hidrocarboneto)

i) $C_2H_5I + NH_3 \longrightarrow C_2H_5NH_2 + HI$
etilamina (amina)

Como a amina é básica, ela reagirá com o ácido HI dando um "sal": $C_2H_5NH_3^{\oplus}I^{\ominus}$. Além disso, com excesso de C_2H_5I a reação prossegue dando amina secundária, terciária e finalmente sal de amônio quaternário.

j) $2\,C_3H_7Br + Ag_2O\,(seco) \longrightarrow C_3H_7-O-C_3H_7 + 2\,AgBr$
éter di - n - propílico (éter)

k) $CH_3I + Mg \xrightarrow[seco]{\text{éter}} CH_3MgI$
iodeto de metil-magnésio
(composto de Grignard)

l) $C_2H_5Br + CH_3MgBr \longrightarrow C_2H_5-CH_3 + MgBr_2$
propano (hidrocarboneto: C_3H_8)

m) $4\,(CH_3)_2CH-CH_2Br + LiAlH_4 \longrightarrow 4\,(CH_3)_2CH-CH_3 + LiBr + AlBr_3$
isobutano (hidrocarboneto)

8) a) $CH \equiv CH + 2\,HCl \longrightarrow CH_3-CHCl_2$

b) $CH \equiv CH \xrightarrow[\text{controlada}]{H_2} CH_2=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CH_2Cl$

c) $CH \equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_2=CHCl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CHCl_2$

d) $CH \equiv CH + 2\,Cl_2 \longrightarrow CHCl_2-CHCl_2$

e) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_3-CHCl-CH_2Cl \xrightarrow{SbF_3} CH_3-CHF-CH_2F$

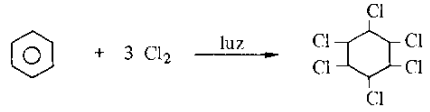
f) $CH_2=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_3-CH_2-CN$

9) O cloreto de etila é matéria prima para a produção do chumbo tetraetila, que aumenta a "octanagem" da gasolina, devido a suas qualidades antidetonantes.

10) $CH_4 \xrightarrow[\text{exc.}]{Cl_2} CCl_4 \xrightarrow[[H]]{\text{redução}} CHCl_3$

11) Como solventes e como matéria prima para a obtenção de outros compostos orgânicos.

12) Vide o capítulo correspondente.

13)  (anel não-aromático)

14) Os derivados fluorados não podem ser obtidos pela reação direta do fluor com os hidrocarbonetos; são obtidos, em geral, a partir de outros derivados halogenados. São empregados como "gás de refrigeração", lubrificantes e plásticos.

CAPÍTULO 18 – COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

1) a) amida; b) cianeto ou nitrila; c) isocianato; d) nitroso-composto; e) aldoxima; f) azo-composto; g) nitrato; h) carbamato; i) azida; j) amida N, N - dissubstituída.

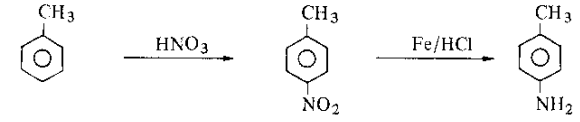
2) a) metil - etil – amina (secundária)
b) fenil – amina ou anilina (primária)
c) 2 - amino – pentano (primária)
d) metil - dietil – amina (terciária)
e) p - amino – benzilamina (diamina, duas vezes primária)
f) ciclohexil – amina

3) a) $CH_2=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-CH_2Br \xrightarrow{NH_3} CH_3-CH_2NH_2 + HBr$

b) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{NH_3/H_2} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_3 + H_2O$

c) $CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{NaCN} CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{[H]} CH_3-\underset{\underset{CH_2-NH_2}{|}}{CH}-CH_3$

d) $CH_3-COOH \xrightarrow{NH_4OH} CH_3-COONH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3-CONH_2 \xrightarrow[\text{Hoffmann}]{Br_2+NaOH} CH_3-NH_2$

e) 

4) a) propilamina > metil - etil – amina > trimetil – amina
b) metil - etil – amina > propilamina > trimetil – amina

5) a) $CH_3-NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$

b) $CH_3-NH_2 + HNO_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O + N_2\uparrow$

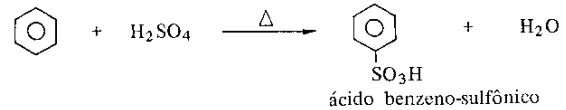
c) $C_2H_5NH_2 + CHCl_3 + 3\ NaOH \longrightarrow C_2H_5NC + 3\ NaCl + 3\ H_2O$

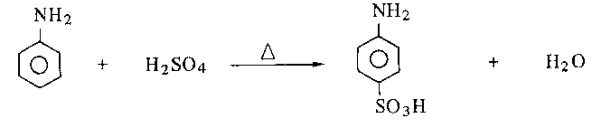
d) $[(C_2H_5)_4N]_2SO_4 + 2\ AgOH \longrightarrow 2\ [(C_2H_5)_4N]OH + Ag_2SO_4$

e) $[(CH_3)_3NC_4H_9]Cl + NaOH \longrightarrow (CH_3)_3N + CH_2=CH-CH_2-CH_3 + NaCl + H_2O$

6) a) a anilina é básica, por isso é solúvel em soluções ácidas; o nitrobenzeno é insolúvel nos ácidos

b) com ácido nitroso ou com cloreto de benzeno-sulfonila (método de Hinsberg)

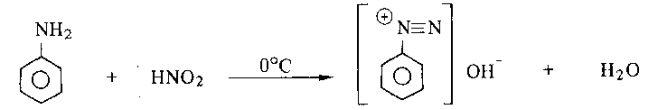
7) a) 
ácido benzeno-sulfônico

b) 
ácido p - amino - benzeno - sulfônico
(ou ácido sulfanílico)

A segunda reação é mais fácil devido ao caráter ativante do grupo NH_2.

8) a)
acetato de fenil - amônio

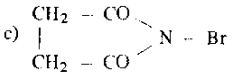
b)
acetanilida

c) 
hidróxido de benzeno - diazônio

9) São compostos que apresentam a estrutura geral Ar – N = N – Ar, com radicais amino e fenol. São importantes como corantes industriais e indicadores em laboratório.

10) a) N - metil - metanamida ou N - metil - formamida
b) propenamida ou acrilamida
c) pentanamida ou valeramida

11) a) $(CH_3)_2CH - CONH_2$ b) $(CH_3)_2CH - CONH - C(CH_3)_3$

c) 

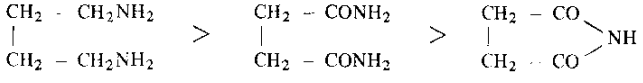
12) a) $CH_3COOH \xrightarrow{NH_3} CH_3COONH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3CONH_2 + H_2O$

b) $(CH_3CO)_2O + 2\ NH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4$

c) $CH_3Br \xrightarrow{NaCN} CH_3CN \xrightarrow{H_2O} CH_3CONH_2$

d) Oxidando o etanol a ácido acético e caindo na primeira seqüência.

13) Devido às pontes de hidrogênio, que são mais fortes na amida do que no ácido.

14) 

15) a) $CH_3 - CH_2 - CONH_2 + HNO_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - COOH + N_2\uparrow + H_2O$

b) $CH_3 - CH_2 - CONH_2 + Br_2 + 4\ NaOH \longrightarrow CH_3 - CH_2 - NH_2 + 2\ NaBr + Na_2CO_3 + 2\ H_2O$

c) $3\ CH_3 - CH_2 - CONH_2 + P_2O_5 \xrightarrow{\Delta} 3\ CH_3 - CH_2 - CN + 2\ H_3PO_4$

16) a) na água, a hexanamida não é solúvel e o hexanoato de amônio é;
b) nos ácidos em geral, a hexanamida não é solúvel e a hexilamina é;
c) com ácido nitroso, a hexanamida liberta nitrogênio e a hexanonitrila não.

17) A uréia tem caráter básico e as amidas são neutras. Com bromo, em meio básico, a uréia produz nitrogênio e as demais amidas não.

18) a) $CH_3COOH \xrightarrow{NH_3} CH_3COONH_4 \xrightarrow[P_2O_5]{\Delta} CH_3 - CN + 2\ H_2O$

b) $CH_3I \xrightarrow{NaCN} CH_3CN + NaI$

19) a) $CH_3-CN + CH_3-CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_3-COOCH_2CH_3 + NH_3$

b) $CH_3 - CN \xrightarrow[C_2H_5OH + Na]{[H]} CH_3 - CH_2 - NH_2$

c) $CH_3 - CN \xrightarrow{C_2H_5MgBr} CH_3-C(C_2H_5)=N-MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3-C(C_2H_5)=O + NH_3 + Mg(OH)Br$

20) $C_2H_5Br + NaCN \longrightarrow C_2H_5CN + NaBr$
dá preferencialmente cianeto ou nitrila

$C_2H_5Br + AgCN \longrightarrow C_2H_5NC + AgBr$
dá preferencialmente isocianeto ou isonitrila

21) $CH_3CN \xrightarrow{H_2O} CH_3CONH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3COONH_4$

$CH_3NC \xrightarrow{H_2O} CH_3NH_2 + HCOOH$

22) No primeiro caso porque a nitração do hexano é mais difícil e se processa com muita ruptura da cadeia carbônica.

23) O nitrohexano, pois tem caráter levemente ácido.

24) Por meio de ácido nitroso.

25) Produção da anilina, que é um importante corante industrial.

CAPÍTULO 19 – COMPOSTOS SULFURADOS

1) a) 2 - propanotiol; isopropil-mercaptana
b) 2 - metil - benzenotiol; o - metil - benzenotiol
c) metil - tio - propano; sulfeto de metila e propila
d) metil - sulfinil - metano; metil - sulfóxido
e) metil - sulfonil - metano; metil - sulfona
f) metil - ditio - metano; dissulfeto de metila
g) ácido etano - sulfônico; ácido etil - sulfônico
h) cloreto de etano - sulfonila
i) cloreto de m - cloro - benzeno - sulfonila
j) etano - sulfonato de metila

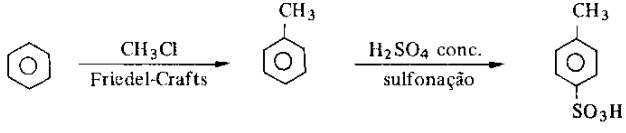
2) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta} CH_2 = CH_2 + H_2O$

$CH_2 = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2Br$

a) $CH_3 - CH_2Br + NaSH \longrightarrow CH_3 - CH_2SH + NaBr$

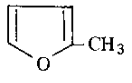
b) $2\ CH_3 - CH_2Br + Na_2S \longrightarrow CH_3 - CH_2 - S - CH_2 - CH_3 + 2\ NaBr$

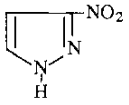
c) $2\ CH_3 - CH_2Br + Na_2S_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - S - S - CH_2 - CH_3 + 2\ NaBr$

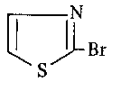
3) 

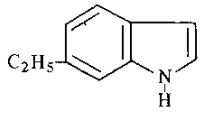
4) Pela diferença em seus carateres ácidos: o sulfeto é neutro e conseqüentemente **não reage** com nenhuma solução básica; o benzenotiol é levemente ácido e reage com **soluções forte**mente básicas, como NaOH por exemplo; o ácido benzeno-sulfônico é **fortemente ácido e**

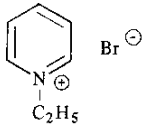
CAPÍTULO 20 – COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

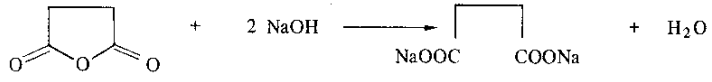
1) a) 

b) 

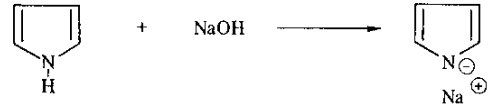
c) 

d) 

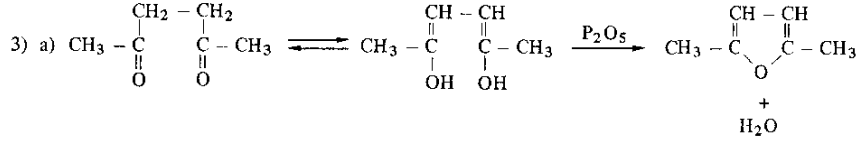
e) 

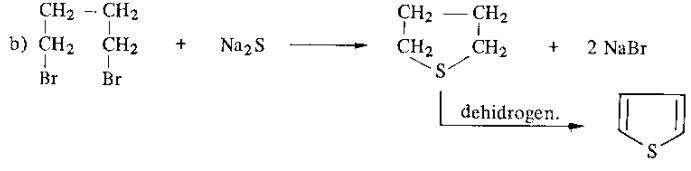
2) a) 

anidrido cíclico (≅ diácido) ⟶ abre o anel

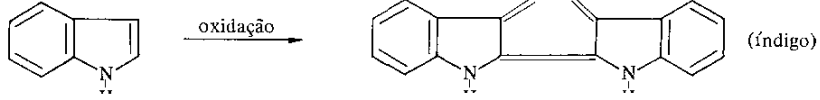
b) 

pirrol (heterocíclico verdadeiro) ⟶ não abre o anel

3) a) 

b) 

4) Corante azul para tecidos:

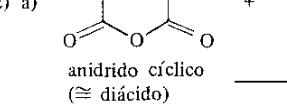


(índigo)

CAPÍTULO 21 – LÍPIDOS

1) éster
2) glicérido = glicerina + ác. graxo superior
   fosfátido = glicerina + ác. graxo superior + ác. fosfórico + amino-álcool
3) $C_{15}H_{31}$ – COOH – ácido palmítico
   $C_{17}H_{35}$ – COOH – ácido esteárico
   $C_{17}H_{33}$ – COOH – ácido oleico
4) É o número de miligramas de KOH necessário para saponificar completamente 1 g de óleo ou gordura.
5) São as reações de oxidação dos glicéridos com o O_2 do ar catalisadas por bactérias e que produzem mau cheiro (rançoso).
6) c 7) d 8) d 9) c 10) e

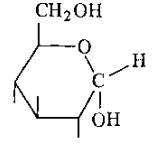
CAPÍTULO 22 – AMINOÁCIDOS E PROTEÍNAS

1) 

ác. α - amino - propanóico

2) São aminoácidos que não podem ser sintetizados nos mamíferos. São apenas 8.
3) Trata-se de uma molécula que sofre uma ionização interna criando-se extremidades ⊕ e ⊖.
4) É a ligação entre duas moléculas de aminoácidos: resulta da reação da carboxila do ácido com o grupo amino da outra molécula.
5) São determinados grupos ligados a aminoácidos como ácido fosfórico, ácidos nucleicos, etc que são libertados na hidrólise dos heteroproteidos.
6) c 7) a 8) b 9) a 10) b

CAPÍTULO 23 – GLÚCIDES

1) glicose: poliálcool + aldeído
   frutose: poliálcool + cetona
2) glucose e manose (epímeros no carbono 2)
3) por causa da tautomerização (dienolização).
4) Serão iguais porque as reações ocorrem nos carbonos 1 e 2.
5) 

6) a 7) c 8) c 9) b 10) b

CAPÍTULO 24 – POLÍMEROS

1) a) *Monômero* é uma substância relativamente simples, cujas moléculas, inteiras ou perdendo algum radical, conseguem-se unir a outras moléculas iguais ou não, para formar uma macromolécula final.

   b) *Polímero* é uma substância formada por unidades que se repetem um grande número de vezes.

2) Os polímeros sintéticos (plásticos, tecidos sintéticos, borrachas artificiais) estão se tornando cada vez mais importantes no mundo moderno. No entanto, nossa civilização ainda depende muito de polímeros naturais como proteínas (em nossa alimentação), fibras naturais (no Brasil, por exemplo, o algodão e a juta são de grande importância econômica), etc.

3) É a reação de polimerização entre monômeros diferentes.

4) a) termoplástico é o que amolece e pode ser retrabalhado pelo aquecimento; é de estrutura linear ou muito pouco cruzada.

b) termofixo é o que não amolece; se o aquecimento for excessivo, ele acaba se decompondo ou queimando; conseqüentemente ele não pode ser retrabalhado; sua estrutura é tridimensional.

5) Perfeitamente. O nylon, por exemplo, se presta à fabricação de peças mecânicas e à fabricação de fios para tecidos.

6) Um plástico que é "inchado" a quente, a custa de gases, como é o caso do isopor.

7) Queimando um pequeno pedaço. A borracha, sendo constituída por cadeia carbônica, irá queimar totalmente ou deixar um resíduo de carvão. A silicona não queimará totalmente, deixando um resíduo arenoso (SiO_2).

8) a) $\left(- CH_2 - \underset{Cl}{CH} - \right)_n$ b) $(- CF_2 - CF_2 -)_n$

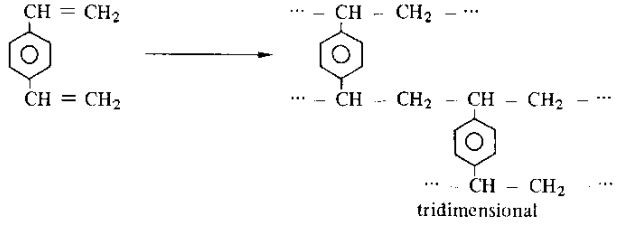
c) $\left(\cdots CH_2 - \underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}} - \right)_n$ d) $\left(- CH_2 - \underset{Cl}{C} = CH - CH_2 - \right)_n$

e) $\left(- OOC - C_6H_4 - COO - CH_2 - CH_2 - \right)_n$

f) $(- NH \cdots (CH_2)_6 - NH \cdots OC - (CH_2)_4 - CO \cdots)_n$

9) a) $n\ CCl_2 = CCl_2 \longrightarrow (- CCl_2 - CCl_2 -)_n$
linear

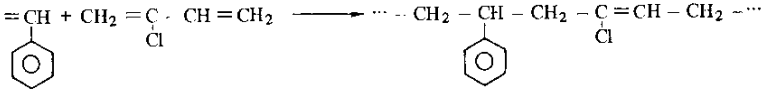
b) não polimeriza

c) 
tridimensional

d) $n\ CH_2 = \underset{COOH}{CH} \longrightarrow \left(- CH_2 - \underset{COOH}{CH} - \right)_n$
linear

f) $n\ CH_2 = \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} = CH_2 \longrightarrow \left(- CH_2 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}} = \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}} - CH_2 - \right)_n$

10) a) $CH_2 = \underset{COOCH_3}{CH} + CH_2 = \underset{COOC_2H_5}{\overset{CH_3}{C}} \longrightarrow \cdots - CH_2 - \underset{COOCH_3}{CH} - CH_2 - \underset{COOC_2H_5}{\overset{CH_3}{C}} - \cdots$

b) 

c) É idêntico ao polímero uréia - formaldeído.

d) É idêntico ao gliptal.

CAPÍTULO 25 – ANÁLISE ORGÂNICA

1) a) 75,0% C e 25,0% H; b) 45,9% C, 3,20% H e 50,8% Br

2) 0,1510 g CO_2 e 0,0720 g H_2O

3) 6,83% N

4) 38,8% C; 9,60% H; 51,6% S

5) C_3H_7NO

6) $C_6H_{12}O_6$

7) $C_2H_4N_2O$

8) $C_2H_4Br_2$

9) C_2H_5I

10) $C_{10}H_8$

RESPOSTAS DOS TESTES DE EXAMES VESTIBULARES

	a	b	c	d	e
1			■		
2					■
3				■	
4	■				
5				■	
6	■				
7	■				
8		■			
9				■	
10					■
11					■
12	■				
13					■
14					■
15				■	
16	■				
17					■
18	■				
19				■	
20	■				
21	■				
22			■		
23		■			
24			■		
25					■
26	■				
27			■		
28		■			
29				■	
30			■		
31			■		
32		■			
33		■			
34			■		
35		■			
36				■	
37					■
38	■				
39					■
40	■				

	a	b	c	d	e
41			■		
42	■				
43		■			
44			■		
45		■			
46				■	
47	■				
48		■			
49				■	
50			■		
51	■				
52		■			
53					■
54				■	
55			■		
56				■	
57				■	
58			■		
59					■
60				■	
61					■
62		■			
63	■				
64				■	
65					■
66	■				
67	■				
68					■
69			■		
70			■		
71		■			
72			■		
73		■			
74	■				
75				■	
76				■	
77	■				
78			■		
79					■
80		■			

	a	b	c	d	e
81					■
82	■				
83			■		
84		■			
85		■			
86		■			
87		■			
88				■	
89				■	
90				■	
91				■	
92			■		
93					■
94	■				
95				■	
96			■		
97			■		
98				■	
99				■	
100	■				
101	■				
102			■		
103	■				
104	■				
105	■				
106				■	
107	■				
108	■				
109				■	
110	■				
111		■			
112			■		
113	■				
114					■
115	■				
116				■	
117		■			
118	■				
119					■
120	■				

RESPOSTAS DOS TESTES DE EXAMES VESTIBULARES

	a	b	c	d	e
121					■
122				■	
123		■			
124		■			
125				■	
126	■				
127					■
128					■
129			■		
130				■	
131		■			
132				■	
133				■	
134				■	
135				■	
136		■			
137		■			
138		■			
139	■				
140					■
141		■			
142		■			
143			■		
144		■			
145		■			
146		■			
147	■				
148			■		
149			■		
150	■				
151					■
152					■
153		■			
154		■			
155	■				
156		■			
157		■			
158				■	
159	■				
160		■			

	a	b	c	d	e
161		■			
162		■			
163				■	
164			■		
165				■	
166				■	
167			■		
168			■		
169	■				
170		■			
171			■		
172			■		
173					■
174		■			
175	■				
176				■	
177		■			
178	■				
179			■		
180			■		
181	■				
182	■				
183		■			
184			■		
185				■	
186				■	
187					■
188	■				
189		■			
190				■	
191			■		
192				■	
193					■
194				■	
195			■		
196	■				
197		■			
198	■				
199				■	
200	■				

	a	b	c	d	e
201					
202					
203					
204					
205					
206					
207					
208					
209					
210					
211					
212					
213					
214					
215					
216					
217					
218					
219					
220					
221					
222					
223					
224					
225					
226					
227					
228					
229					
230					
231					
232					
233					
234					
235					
236					
237					
238					
239					
240					

RESPOSTAS DOS TESTES DE EXAMES VESTIBULARES

	a	b	c	d	e
241					
242					
243					
244					
245					
246					
247					
248					
249					
250					
251					
252					
253					
254					
255					
256					
257					
258					
259					
260					
261					
262					
263					
264					
265					
266					
267					
268					
269					
270					
271					
272					
273					
274					
275					
276					
277					
278					
279					
280					

	a	b	c	d	e
281					
282					
283					
284					
285					
286					
287					
288					
289					
290					
291					
292					
293					
294					
295					
296					
297					
298					
299					
300					
301					
302					
303					
304					
305					
306					
307					
308					
309					
310					
311					
312					
313					
314					
315					
316					
317					
318					
319					
320					

	a	b	c	d	e
321					
322					
323					
324					
325					
326					
327					
328					
329					
330					
331					
332					
333					
334					
335					
336					
337					
338					
339					
340					
341					
342					
343					
344					
345					
346					
347					
348					
349					
350					
351					
352					
353					
354					
355					
356					
357					
358					
359					
360					

RESPOSTAS DOS TESTES DE EXAMES VESTIBULARES

	a	b	c	d	e
361					
362					
363					
364					
365					
366					
367					
368					
369					
370					
371					
372					
373					
374					
375					
376					
377					
378					
379					
380					
381					
382					
383					
384					
385					
386					
387					
388					
389					
390					
391					
392					
393					
394					
395					
396					
397					
398					
399					
400					

	a	b	c	d	e
401					
402					
403					
404					
405					
406					
407					
408					
409					
410					
411					
412					
413					
414					
415					
416					
417					
418					
419					
420					
421					
422					
423					
424					
425					
426					
427					
428					
429					
430					
431					
432					
433					
434					
435					
436					
437					
438					
439					
440					

	a	b	c	d	e
441					
442					
443					
444					
445					
446					
447					
448					
449					
450					
451					
452					
453					
454					
455					
456					
457					
458					
459					
460					
461					
462					
463					
464					
465					
466					
467					
468					
469					
470					
471					
472					
473					
474					
475					
476					
477					
478					
479					
480					

RESPOSTAS DOS TESTES DE EXAMES VESTIBULARES

	a	b	c	d	e
481					
482					
483					
484					
485					
486					
487					
488					
489					
490					
491					
492					
493					
494					
495					
496					
497					
498					
499					
500					
501					
502					
503					
504					
505					
506					
507					
508					
509					
510					
511					
512					
513					
514					
515					
516					
517					
518					
519					
520					

	a	b	c	d	e
521					
522					
523					
524					
525					
526					
527					
528					
529					
530					
531					
532					
533					
534					
535					
536					
537					
538					
539					
540					
541					
542					
543					
544					
545					
546					
547					
548					
549					
550					
551					
552					
553					
554					
555					
556					
557					
558					
559					
560					

	a	b	c	d	e
561					
562					
563					
564					
565					
566					
567					
568					
569					
570					
571					
572					
573					
574					
575					
576					
577					
578					
579					
580					
581					
582					
583					
584					
585					
586					
587					
588					
589					
590					
591					
592					
593					
594					
595					
596					
597					
598					
599					
600					

Composição, ilustrações e artes:

AM PRODUÇÕES GRÁFICAS LTDA.
Av. Brigadeiro Luís Antonio, 1892
10º andar – conjunto 103
Telefone: 288-1639
São Paulo – SP

Fotolitos, impressão e acabamento:

GRÁFICA EDITORA HAMBURG LTDA.
Rua Apeninos, 294
278-0391 – 278-1620 – 278-2648
279-2765 – 279-3163
São Paulo – SP – Brasil